This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

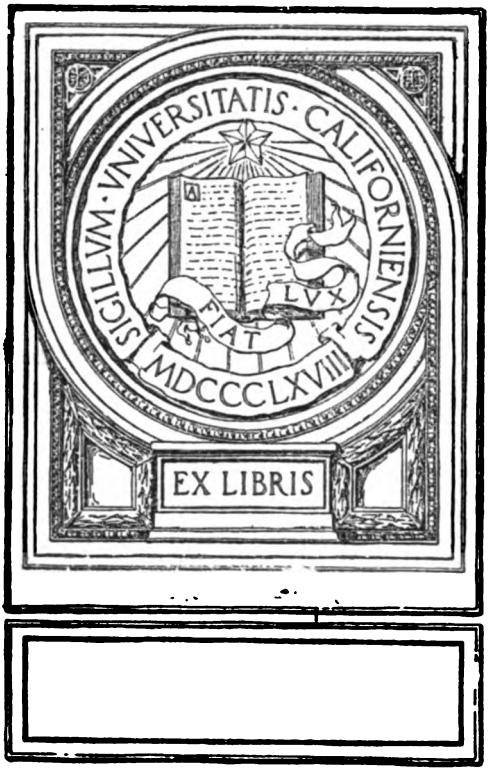
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Kapillarchemie

Eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete

von

Dr. Herbert Freundlich
Privatdozent an der Universität Leipzig

Leipzig
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.
1909

Digitized by Google

2D549
F7

Published May 15, 1909.
Privilege of Copyright in the United States reserved under the
Act approved March 3, 1905 by
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.

Digitized by Google

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA

VORWORT.

Die Kolloidchemie und das sie umfassende weitere Gebiet der Kapillarchemie sind zur Zeit in lebhafter Entwicklung begriffen. Es könnte unter diesen Umständen bedenklich erscheinen, daß man sie jetzt schon von allgemeinen Gesichtspunkten aus darstellt und sich nicht damit begnügt, das bisher zusammengetragene Material an Versuchen und theoretischen Ideen zu sammeln. Wenn ich es doch versucht habe, so leitete mich dabei der eine Gedanke: geht man von gewissen, allgemeinen Gesichtspunkten aus, so tritt klarer zu Tage, was man nach den bisherigen Arbeiten als gewonnenes Land, was als Neuland ansehen muß, und wo man wohl mit der größten Aussicht auf Erfolg den Spaten frisch einsetzen soll. Gerade das Hervorkehren der allgemeinen Gesichtspunkte machte es notwendig, die Kapillarchemie möglichst ausführlich zu behandeln; denn die Kolloidchemie hat es mit sehr verwickelten Gebilden zu tun, und die Gesetzmäßigkeiten, die die hier beobachteten Erscheinungen beherrschen (Adsorption, Löslichkeitsbeeinflussung, reibungselektrische Vorgänge u. a. m.), lassen sich in diesem Gebiet schwerer entwickeln, als bei den einfacheren Systemen der Kapillarchemie. Diese Systeme sind eine notwendige Grundlage, auf der fußend die Kolloidchemie sich leichter aufbauen läßt.

Bei einer nicht referierenden Darstellung läuft man natürlich Gefahr, daß man einseitig wird, und daß Theorien und Hypothesen, die sich später nicht als zweckmäßig erweisen, einen allzubreiten Raum einnehmen. Ich habe, um diesem zu begegnen, die Ergebnisse

209542

Digitized by Google

der Versuche nach Möglichkeit in den Vordergrund geschoben und Theorien und Hypothesen nur dann näher erörtert, wenn sie unmittelbar zu experimentell beantwortbaren Fragen führten.

Das Buch wendet sich vor allem an Chemiker und Physiker. Ich hoffe aber die Darstellung so gehalten zu haben, daß auch der Mediziner und Biologe manche Anregung empfangen wird.

Zum Schluß möchte ich Herrn Dr. H. v. Halban und besonders Herrn Dr. W. Neumann recht herzlich danken für das große Interesse, das sie meiner Arbeit zugewandt haben. Auch Herrn J. v. Schröder spreche ich hiermit für seine überaus tätige Beihilfe meinen besten Dank aus.

LEIPZIG, im April 1909.

Herbert Freundlich.

Digitized by Google

INHALT.

	Seite
Einleitung	1
A. Die Eigenschaften und das Verhalten von Trennungsflächen im allgemeinen	3
Allgemeines	3
I. Die Trennungsfläche flüssig-gasförmig	3
Oberflächenenergie und Oberflächenspannung	3
Die Rolle der Oberflächenspannung in der Theorie des flüssigen Zustands	5
Messung der Oberflächenspannung	14
Wie gut ist die Oberflächenspannung definiert?	26
Die Oberflächenspannung reiner Flüssigkeiten	29
Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur	32
Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Druck, der Kompressibilität und verwandten Größen	42
Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der chemischen Zusammensetzung	44
Oberflächenspannung und Dampfdruck	46
Die Oberflächeneigenschaften von Lösungen; Allgemeines	49
Die Adsorption	50
Dynamische und statische Oberflächenspannung	54
Die statische Oberflächenspannung von Lösungen	57
Die dynamische Oberflächenspannung von Lösungen	68
Der Einfluß der Temperatur auf die Oberflächenspannung von Lösungen	69
Die Beziehung der Oberflächenspannung von Lösungen zu anderen Eigenschaften derselben	72
Die experimentelle Prüfung des Adsorptionsgesetzes	73
Oberflächenzähigkeit und -festigkeit	76
Die Herstellung reiner Oberflächen	80
Die Adsorptionsgeschwindigkeit in Lösungen	81
Die Adsorption von Gasen	83
Die Geschwindigkeit des Aufstiegs in kapillaren Röhren	89
II. Die Trennungsfläche fest-gasförmig	89
Die Oberflächenspannung fest-gasförmig; Allgemeines	89
Die Adsorption von Gasen an festen Oberflächen; Allgemeines	91
Die Adsorptionsisotherme	92
Die Abhängigkeit der Adsorption von der Temperatur	101
Die Adsorptionswärme	106
Die Adsorptionsgeschwindigkeit	112
Die Aufnahme von Gasen durch Metalle	114
Die Adsorption und chemische Vorgänge	115

Digitized by Google

Seite

III. Die Trennungsfläche flüssig-flüssig 126
Allgemeines; Meßmethoden 126
Statische und dynamische Grenzflächenspannungen 127
Der Einfluß der Temperatur 130
Der Einfluß des Druckes 132
Die Adsorption an der Grenzfläche flüssig-flüssig 133
Die Spannung an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten und die Oberflächenspannung der letzteren gegen den Gasraum 136
Entstehung fester Häutchen bei der Ausbreitung 142
IV. Die Trennungsfläche fest-flüssig 143
Allgemeines 143
Die Adsorption aus Lösungen; Allgemeines 145
Der Einfluß des Adsorbens 153
Die Abhängigkeit der Adsorption vom Lösungsmittel und vom gelösten Stoff 157
Der Zusammenhang zwischen der Adsorbierbarkeit und anderen Eigenschaften gelöster Stoffe 161
Die Adsorption in einer Lösung mehrerer Stoffe 163
Die Adsorption stark dissociierter Stoffe 165
Einfluß der Temperatur auf die Adsorption 169
Die Adsorptionsgeschwindigkeit 172
Die Adsorption aus Lösungen und chemische Vorgänge 173
Die Benetzung 174
Die Adsorption von Dämpfen 177
Die Benetzungswärme 181
Die Grenzflächenspannung an kristallinischen Flächen 183
V. Die kapillarelektrischen Erscheinungen 184
Allgemeines 184
Die Beziehung zwischen Grenzflächenspannung und elektromotorischer Kraft an der Trennungsfläche Quecksilber-wässerige Lösungen 184
Die σ-ε-Kurve bei Amalgamen und anderen Legierungen 205
Die Überspannung an Quecksilberelektroden als kapillarelektrische Erscheinung 206
Kapillarelektrische Erscheinungen bei anderen Paaren flüssiger Phasen 208
Kapillarelektrische Bewegungserscheinungen 212
Elektromotorische Kräfte an frischen Grenzflächen 215
Die elektrolytische Bildung von Metallblättern auf Flüssigkeitsoberflächen 218
Kapillarelektrische Erscheinungen an der Grenzfläche fest-flüssig; Allgemeines 219
Der Randwinkel an Metallen und sein kapillarelektrisches Verhalten 219
Elektromotorische Wirkungen dnrch Dehnen und Zusammenziehen fester Grenzflächen und ihr Kehrbild 221
Allgemeines über die Elektroendosmose, Kataphorese und verwandte Vorgänge 222
Die physikalischen Gesetzmäßigkeiten, die die elektrokinetischen Vorgänge beherrschen 223
Die elektrokinetischen Vorgänge im Wasser; Abhängigkeit von der Natur der festen Phase und des gelösten Stoffes 231

Digitized by Google

Seite

Die elektrokinetischen Vorgänge in anderen Lösungsmitteln 241
Theorie der elektrokinetischen Vorgänge 243
Die Elektrostenolyse 249
Kapillarelektrische Erscheinungen an der Grenzfläche flüssig-gasförmig. Oberflächenspannung und elektrische Ladung 250
Potentialsprünge an der Grenzfläche Flüssigkeit-Gas 251
Die Wasserfallelektrizität 255
Die Vereinigung von Strahlen, Tropfen und Blasen unter dem Einfluß elektrischer Kräfte 260
Kapillarelektrische Vorgänge an der Grenzfläche fest-gasförmig. Die Reibungselektrizität 262
VI. Eigenschaften der Grenzflächenschichten 265
Die Dicke der Grenzflächenschicht 265
Die Stabilität dünner Schichten 279
Dichte- und Druckverhältnisse in Übergangsschichten 281
Andere Auffassungen der Adsorption 283

B. **Disperse Systeme** 291
Allgemeines 291
I. Disperse Systeme mit der Trennungsfläche flüssig-gasförmig 292
Bedingungen für die Bildung von Nebeln 292
Die optischen Eigenschaften der Nebel 297
Weitere Eigenschaften der Nebel 301
Bildungsbedingungen und Beständigkeit von Schäumen 302
II. Disperse Systeme mit der Trennungsfläche fest-gasförmig 305
Rauch und feste Schäume 305
III. Disperse Systeme mit den Trennungsflächen flüssig-flüssig und fest-flüssig 307
Allgemeines 307
a) Systeme mit flüssigem Dispersionsmittel 310
1. Suspensionskolloide 310
Allgemeine Eigenschaften grober Suspensionen 310
Die allgemeinen Eigenschaften der Suspensionskolloide . . . 311
Die optischen Eigenschaften der Suspensionskolloide 315
Größe, Gestalt und Formart der kolloiden Teilchen 318
Die chemische Natur der kolloiden Teilchen 321
Die Brownsche Bewegung 324
Die Diffusionserscheinungen bei Suspensionskolloiden 332
Die elektrischen Eigenschaften der Suspensionskolloide . . . 337
Die Beständigkeit der Suspensionskolloide. Allgemeines . . . 343
Die Einwirkung der Elektrolyte auf Suspensionskolloide . . . 345
Temperatur- und Volumänderungen bei der Fällung von Solen 364
Einfluß der Elektrolyte auf grobe Suspensionen 365
Einfluß der Temperatur, des Drucks u. dergl. auf die Beständigkeit der Suspensionskolloide 368
Die Beständigkeitsbedingungen nichtwässeriger Sole 370
Die Herstellung von Suspensionskolloiden 372
Das chemische Verhalten der Suspensionskolloide 377
Die katalytische Wirkung der Suspensionskolloide 380
Das individuelle Verhalten der verschiedenen Sole 388

Digitized by Google

Seite

2. Die Emulsionskolloide 390
Allgemeines über Emulsionskolloide 390
Die allgemeinen Eigenschaften der Emulsionskolloide 393
Die Zähigkeit von Emulsionskolloiden und verwandte Eigenschaften 395
Optische Eigenschaften der Emulsionskolloide; Größe und Formart der suspendierten Teilchen 399
Die Herstellung der Emulsionskolloide und die chemische Natur der dispersen Phase 400
Die Brownsche Bewegung und die osmotischen Erscheinungen bei Emulsionskolloiden 401
Die elektrischen Eigenschaften der Emulsionskolloide 404
Die Beständigkeitsbedingungen der Emulsionskolloide. Allgemeines 406
Die Beständigkeit der Kieselsäuresole 406
Die Beständigkeit der Gelatinesole 415
Die Beständigkeit der Eiweißsole 424
Einige Semikolloide 436
Die Abscheidung kolloid gelöster Stoffe an Oberflächen . . . 442
Die Einwirkung von Solen aufeinander 444
Die Umwandlung von Solen einer Art in solche einer anderen 468
Trübungen in der Nähe des kritischen Mischungspunktes . . 471
Das Emulgieren; die Bildung von Myelinformen 473

b) Systeme mit festem Dispersionsmittel 474
Allgemeines 474
Mechanische Eigenschaften der Gele (Elastizität, Zähigkeit usw.) . 476
Die thermischen Eigenschaften der Gele 483
Die optischen Eigenschaften der Gele 484
Die Flüssigkeitsabgabe und -aufnahme bei wenig elastischen Gelen 486
Die Flüssigkeitsaufnahme und -abgabe bei elastischen Gelen: die Quellung und Entquellung 494
Die mechanischen Änderungen bei der Quellung; die Dichte der Gele; der Quellungsdruck 497
Der Einfluß der Temperatur auf die Quellung; die Quellungswärme 504
Nichtwässerige elastische Gele 508
Die Quellungsgeschwindigkeit 509
Der Aufstieg von Flüssigkeiten in Gelgerüsten 511
Die Quellung in wässerigen Lösungen 512
Die Diffusion in Gelen; das Verhalten von Membranen 515
Die Enzymreaktionen 518
Systeme mit mehr als zwei Phasen und solche mit zwei festen Phasen 523

C. Die Bedeutung der Kapillarchemie für technische und physiologische Fragen 529

Anhang 537

Digitized by Google

Einleitung.

Wie die Elektrochemie die Wechselwirkung zwischen elektrischer und chemischer Energie, die Thermochemie zwischen Wärme und chemischer Energie beschreibt, so ist es die Aufgabe einer Kapillarchemie, die Zusammenhänge zwischen den Erscheinungen an Grenzflächen einerseits, den stofflichen Eigenschaften und chemischen Vorgängen andrerseits darzustellen. Die Bezeichnung „Kapillarchemie" ist vielleicht nicht ganz glücklich; ein Ausdruck, der „Grenzflächenchemie" bedeutete, wäre sicher zweckmäßiger. Aber da nun einmal das Aufsteigen einer Flüssigkeit in „Haarröhrchen" als ältest untersuchte Erscheinung den Vorzug gehabt hat, dem ganzen Gebiet den Namen „Kapillarität" zu geben, so mag es bei „Kapillarchemie" bleiben.

Es ist von vornherein zu betonen, daß es sich nicht bloß um die Verhältnisse an den Grenzflächen zwischen flüssigen und gasförmigen Phasen handelt, sondern selbstverständlich auch um die Grenzflächen zwischen zwei flüssigen, bezw. zwischen festen und gasförmigen oder festen und flüssigen Phasen.

Überblickt man nun die so begrenzten Erscheinungsgebiete vor allem mit Rücksicht auf die chemischen Besonderheiten, so bietet sich der Einteilung und Darstellung eine eigentümliche Schwierigkeit: sehr verwickelte Vorgänge und Systeme sind, weil sie in der Natur häufig vorkommen und sie technisch große Bedeutung haben, überaus eingehend bearbeitet worden; — ich denke an die Chemie der Kolloide, bei denen die Zweiphasigkeit und die Rolle der Grenzflächenvorgänge wohl außer Zweifel steht. — Demgegenüber sind die einfachsten Grunderscheinungen, die man durchschauen muß, will man jene verwickelten Gebilde erfolgreich behandeln, zum Teil nur sehr notdürftig bekannt, z. B. die Eigenschaften von Grenzflächen bei festen Phasen oder die von frischen Trennungsflächen.

Digitized by Google

Um diesem Übelstand zu begegnen, dürfte es sich empfehlen, erst die einfachen Grunderscheinungen an den verschiedenen Trennungsflächen ausführlich zu besprechen. Ein zweiter Teil würde dann jene verwickelten Systeme umfassen, die sich allgemein als Systeme mit sehr stark entwickelten Trennungsflächen kennzeichnen lassen. Die verschiedenen Grenzflächen ordnen sich einfach nach den Phasen, die sie trennen; man hat also die Trennungsfläche flüssig-gasförmig, fest-gasförmig, flüssig-flüssig, fest-flüssig. Die Trennungsfläche fest-fest ist von geringer Bedeutung, weil die geringe Verschiebbarkeit der Teilchen fester Körper das Auftreten charakteristischer Vorgänge an dieser Grenzfläche verhindert.

Jedem Phasenpaar entsprechen nun Gebilde mit sehr stark entwickelter Trennungsfläche, wie es im folgenden Schema dargestellt ist:

I.	Trennungsfläche flüssig-gasförmig	Nebel, Schäume.
II.	Trennungsfläche fest-gasförmig	Rauch, feste Schäume.
III.	Trennungsfläche flüssig-flüssig	Emulsionen.
IV.	Trennungsfläche fest-flüssig	Suspensionen, Gele.

Es wird sich zeigen, daß das, was über Emulsionen, Suspensionen und Gele zu sagen ist, durchaus die bisherige Kolloidchemie in sich begreift. Dies bedingt, wie man sehen wird, eine etwas andere Anordnung innerhalb des zweiten Teils, als wie sie aus diesem Schema folgen würde.

Wenn man mit Wo. Ostwald[1]) die Systeme mit stark entwickelter Trennungsfläche als disperse bezeichnet, so wären also im ersten Teil die Eigenschaften und das Verhalten von Trennungsflächen im allgemeinen, im zweiten die dispersen Systeme zu besprechen.

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. **1**, 291 (1907).

Digitized by Google

A. Die Eigenschaften und das Verhalten von Trennungsflächen im allgemeinen.

Allgemeines.

Im folgenden werden zunächst die vier genannten Trennungsflächen mit Rücksicht darauf besprochen, wie sich die sogen. Grenzflächenspannung verhält; ausgeschlossen sind die kapillarelektrischen Erscheinungen und die Eigenschaften der Übergangsschichten zwischen je zwei Phasen, die in einem fünften und sechsten Abschnitt beschrieben werden.

I. Die Trennungsfläche flüssig-gasförmig.

Oberflächenenergie und Oberflächenspannung.

Daß Flüssigkeiten in einem Gasraum sich selbst überlassen Tropfengestalt annehmen, also der Kugelform zustreben, ist die alltäglichste Erscheinung, bei der die Trennungsfläche flüssig-gasförmig in Frage kommt, eine Erscheinung, die seit den ältesten Zeiten bekannt ist. Aber erst Segner[1]), und noch ausgesprochener Young[2]) zogen Folgerungen daraus, die zu physikalisch gut gekennzeichneten Größen führten.

Die Kugel hat bei gegebenem Rauminhalt das Minimum an Oberfläche. Es muß also bei Flüssigkeiten ein Bestreben vorhanden sein, die Oberfläche möglichst zu verkleinern. Dies weckt den Gedanken, daß jeder mit Flüssigkeit erfüllte Raum wie von einer elastischen Haut umhüllt ist, deren Spannung die Verkleinerung der Oberfläche bedingt. Da somit jede Flüssigkeitsoberfläche von selbst ihre Größe verringert, muß eine Vergrößerung der Oberfläche Arbeit kosten. Es ergeben sich in dieser Weise die Begriffe Oberflächenspannung und Oberflächenenergie.

---

[1]) De figuris superficierum fluidarum (Commentar. Götting. vol. I. 1751).

[2]) An essay on the cohesion of fluids (Philos. Transact. 1805).

Digitized by Google

Diese beiden werden noch klarer nach einer von Maxwell herrührenden Darstellung. Man denke sich einen U-förmig gebogenen Draht, an dem sich ein zweiter, gerader leicht auf- und abschieben läßt (Fig. 1). In dem Rechteck A B C D befindet sich eine Lamelle aus Seifenwasser; diese wird sich zusammenzuziehen streben und dabei den beweglichen Draht nach oben heben. Wenn man letzteren mit Gewichten beschwert, so läßt sich ein Gewicht finden, bei dem sich die Lamelle bis zu einer (innerhalb bestimmter Grenzen) beliebigen Größe ausziehen läßt, während sie ein kleineres Gewicht nach oben zieht, bei einem größeren zerreißt. Dies abgestimmte Gewicht hält also der nach oben ziehenden Oberflächenspannung der Lamelle die Wage, und zwar entspricht es der doppelten Oberflächenspannung, denn es ist ja sowohl die Spannung der vorderen wie der hinteren Fläche wirksam.

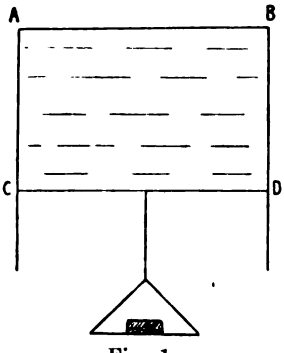


Fig. 1.

Wenn man jetzt mit diesem Gewicht den beweglichen Draht von seiner Lage dicht an A B bis zur Lage C D herabzieht, die Lamelle also über die Fläche A B C D ausdehnt, so hat man Arbeit gegen die Oberflächenspannung geleistet; diese Arbeit und somit die Oberflächenenergie ist offenbar um so größer, je größer einmal das abgestimmte Gewicht und ferner je größer die Fläche A B C D ist. Es ist also

$$\text{Oberflächenenergie} = \text{Oberflächenspannung} \times \text{Oberfläche}$$
$$= \sigma \cdot \omega.$$

Aus dieser Gleichung folgt

$$\text{Oberflächenspannung} = \frac{\text{Oberflächenenergie}}{\text{Oberfläche}}.$$

Man kann also die Oberflächenspannung als die pro Oberflächeneinheit gerechnete Oberflächenenergie ansehen, mit andern Worten, sie ist numerisch gleich der mechanischen Arbeit[1]), die aufgewandt werden muß, um die Einheit der Oberfläche zu erzeugen.

[1]) Die so definierte Oberflächenenergie ist keineswegs die gesamte Energie, die bei der Erzeugung einer neuen Oberfläche aufgewandt wird; es kommt noch eine Wärmemenge hinzu, da bei diesem Vorgang die Fläche sich abkühlt (siehe S. 39).

Digitized by Google

Die Dimension der Oberflächenspannung ist also $\frac{\text{Energie}}{\text{Fläche}}$ oder $\frac{\text{Kraft}}{\text{Strecke}}$, in den bekannten Symbolen $M \cdot T^{-2}$.

Im folgenden wird stets die in Dynen gerechnete, längs der Streckeneinheit wirkende Kraft $\left(\frac{dyn}{cm}\right)$ als Einheit der Oberflächenspannung, allgemein jeder Grenzflächenspannung genommen.

Eine weitere Eigenschaft der Oberflächenspannung erhellt aus der obigen Darstellung: die Oberflächenspannung ist unabhängig von der Dehnung der Oberfläche und unterscheidet sich so wesentlich etwa von der Spannung einer elastischen Membran. Erst nach dem Erörtern der Meßmethoden wird sich ergeben, von welchen Größen die Oberflächenspannung abhängig ist.

Es muß schließlich noch einschränkend bemerkt werden, daß bei den oben beschriebenen Versuchen die Seifenwasserlamelle nur der Anschaulichkeit zuliebe eingeführt wurde; wie man später sehen wird, würde sich diese in Wirklichkeit bei der Dehnung etwas anders verhalten, als eben angenommen wurde. Bei einer Lamelle einer reinen Flüssigkeit — keiner Lösung — in ihrem eigenen Dampf würden aber die Versuche, so wie beschrieben, vor sich gehen. Überhaupt betreffen die nachfolgenden Betrachtungen ausschließlich die Verhältnisse bei einer Flüssigkeit, die an ihren eignen Dampfraum grenzt.

Die Rolle der Oberflächenspannung in der Theorie des flüssigen Zustands.

Die vorangehenden Überlegungen setzen nichts Besonderes über die Eigenschaften des flüssigen Zustandes voraus. Die Frage nach der Gestalt, die mit Flüssigkeit erfüllte Räume allgemein annehmen, ist nun meist auf einem etwas andern Wege behandelt worden; dieser wurde zuerst mit besonderem Erfolg von Laplace[1]) eingeschlagen und dann im Laufe des 19. Jahrhunderts in der mannigfachsten Weise umgestaltet und erweitert. Es werden hierbei hypothetisch einige Eigentümlichkeiten des flüssigen Zustandes vorausgesetzt, aus denen sich dann die Bedingung des Minimums der Oberfläche, die Existenz einer Oberflächenspannung u. a. m. ergibt. Man gelangt hierdurch nicht bloß auf einfachem Wege zu Gleichungen, die die

[1]) Oeuvres Bd. IV. S. 389.

Digitized by Google

Gestalt eines mit Flüssigkeit erfüllten Raumes beschreiben, sondern die Aufmerksamkeit wird auch auf einige mit der Oberflächenspannung zusammenhängende Größen gelenkt, die zu neuen experimentell erforschbaren Beziehungen führen. Es mag daher kurz auf diese Überlegungen, vor allem die von Laplace, eingegangen werden.

Ein Fall, bei dem die gestaltbedingenden Eigenschaften einer Flüssigkeit besonders auffallend hervortreten, ist das Aufsteigen des Wassers in kapillaren Röhren, eine Erscheinung, die schon Lionardo da Vinci bekannt war und an die sich die Mehrzahl der frühesten theoretischen Erwägungen knüpfen. Den Nachfolgern Newtons im 18. Jahrhundert lag es nahe, das Aufsteigen in Kapillaren durch eine Anziehung sei es der Wände, sei es des Flüssigkeitsmeniskus, zu erklären. Clairault, der sich zuerst eingehend mit der quantitativen Seite der Frage beschäftigte, setzte eine anziehende Wirkung der Wände voraus und suchte vergeblich nach einer Form der Anziehungsfunktion, die die richtige Abhängigkeit der Steighöhe vom Durchmesser der Kapillaren wiedergab. Als aber nun Hauksbee zeigte, daß die Steighöhe bei gleichem Durchmesser der Kapillaren von der Dicke der Wandung unabhängig ist, führte dies auf den Gedanken, daß die Anziehungskräfte zwischen den Teilchen der Wand und der Flüssigkeit bezw. auch zwischen denen der Flüssigkeit nur auf sehr kurze Strecken wirksam sind, und Laplace entwickelte nun, wie man mit dieser einfachen Annahme tatsächlich zu Gleichungen gelangt, die nicht nur das Aufsteigen in Kapillaren, sondern überhaupt die gestaltbedingenden Eigenschaften der Flüssigkeiten ausreichend beschreiben.

Der flüssige Zustand soll also dadurch gekennzeichnet sein, daß bei ihm die kleinsten Teilchen dichter aneinandergedrängt sind und sich so die auf sehr kurze Strecken wirkende Anziehung bemerkbar macht, die bei den Gasen in hinreichend verdünntem Zustand nicht zur Geltung kommt. Im Innern der Flüssigkeit heben sich die in entgegengesetzten Richtungen wirkenden Kräfte auf, die Flüssigkeitsschicht aber, die an den Gasraum grenzt, wird offenbar von der Resultierenden der Anziehungskräfte mit einem bestimmten Druck nach innen gezogen. Es folgt hieraus schon, daß die Oberfläche auf ein Minimum reduziert wird, denn es kostet Arbeit, Flüssigkeit aus dem Innern an die Oberfläche zu bringen.

Laplace betrachtet nun die Anziehung einer Flüssigkeitskugel vom Radius R auf ein Flüssigkeitssäulchen, das senkrecht nach außen auf einem Punkt der Oberfläche steht. Das Ergebnis

Digitized by Google

ist, daß der nach innen auf die Oberflächeneinheit wirkende Druck gleich

$$2\pi\varrho^2\int_0^\infty \psi(z)\,dz - \frac{2\pi\varrho^2}{R}\int_0^\infty z\,\psi(z)\,dz$$

ist; hier bedeuten ϱ die Dichte der Flüssigkeit, $\psi(z)$ eine Funktion, in der die Gesetzmäßigkeit steckt, in welcher die Anziehung von der räumlichen Entfernung steht; z umfaßt die (sehr kleinen) Abstände, innerhalb deren die Anziehung überhaupt wirksam ist: es kommt ja nur ein kleiner Teil der Kugel, der unmittelbar an das Säulchen grenzt, zur Geltung. Den maximalen Wert von z, der überhaupt zu berücksichtigen ist, hat man als die molekulare Wirkungssphäre bezeichnet.

Setzt man das erste Integral

$$2\pi\varrho^2\int_0^\infty \psi(z)\,dz = K$$

und den Ausdruck

$$2\pi\varrho^2\int_0^\infty z\,\psi(z)\,dz = H,$$

so ergibt sich der nach innen auf die Oberflächeneinheit wirkende Druck gleich

$$K - \frac{H}{R} \quad \ldots\ldots\ldots 1.$$

Betrachtet man eine kugelförmig ausgehöhlte Flüssigkeitsmasse und berechnet die Anziehung, die diese auf ein nach außen in den Gasraum stehendes Säulchen ausübt, so findet man sie gleich

$$K + \frac{H}{R} \quad \ldots\ldots\ldots 2.$$

Läßt man das Säulchen nicht nach außen, sondern in die Flüssigkeit hineingerichtet sein, so gilt Gleichung 1 für die Anziehung einer konkav ausgehöhlten Flüssigkeitsmasse, Gleichung 2 für die einer konvexen.

Wenn die Flüssigkeit eine beliebige Oberflächenform hat, mit den Hauptkrümmungsradien R_1 und R_2, so ergibt sich allgemein für ein in das Innere der Flüssigkeit gerichtetes Flüssigkeitssäulchen ein Druck gleich

$$K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \quad \ldots\ldots\ldots 3.$$

hier muß man den Krümmungsradien negative Werte zuschreiben, wenn sie einer Flüssigkeitsoberfläche angehören, die für einen außerhalb stehenden Beobachter konkav ist.

Digitized by Google

Um die Bedeutung von K und H zu erkennen, nehme man eine unendlich große Kugel oder gekrümmte Fläche an: dann ist R, bezw. R_1 und R_2 unendlich groß, der zweite Ausdruck der Gleichungen 1, 2 und 3 fällt weg. K ist also der Druck, mit dem die Oberfläche nach innen gezogen wird, wenn die letztere völlig eben ist; dies ist der sogen. Binnendruck.

Der zweite Ausdruck ist um so größer, je stärker die Krümmung ist, je kleiner R. Seine Bedeutung erhellt aus Fig. 2a und 2b, in denen eine konkave und eine konvexe Oberfläche dargestellt sind. Ist A ein Punkt eines nach innen gerichteten Flüssigkeitssäulchens, um den mit dem Radius der Wirkungssphäre ein Kreis beschrieben ist, so wirkt die unterhalb B A C liegende Flüssigkeit auf dasselbe so,

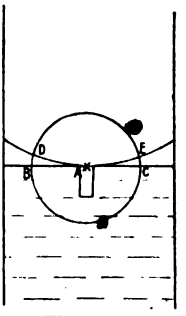


Fig. 2a.

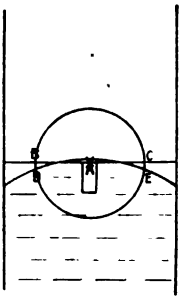


Fig. 2b.

als befände er sich in einer ebenen Oberfläche, also mit dem Druck K. Die oberhalb von B A C liegende Flüssigkeitsmasse B A C E D zieht aber nach oben, sie bedingt den Ausdruck $\frac{H}{R}$, der nach Gleichung 1 vom Binnendruck abgezogen werden muß.

Umgekehrt würde bei einer konvexen Oberfläche der Raum C A B D E, falls er mit Flüssigkeit ausgefüllt wäre, einen Teil des Binnendrucks ausmachen, der das Säulchen nach oben zieht. Da dieser Raum nicht mit Flüssigkeit erfüllt ist, so ist der nach unten wirkende Druck entsprechend größer, es muß, wie in 2., der Ausdruck $\frac{H}{R}$ zu K addiert werden.

Daß diese wirksamen gekrümmten Flüssigkeitsräume um so größer sind, je stärker die Krümmung ist, lassen die Figuren gleichfalls erkennen. Ferner leuchtet ein, daß der Druck, der dem Ausdruck $\frac{H}{R}$ entspricht, so wirken muß, wie der von einer elastischen die Flüssigkeit umgebenden Haut ausgeübte. Denn die Flüssigkeits-

Digitized by Google

teile, die am meisten zu dieser Zusatzgröße beitragen, liegen in den Flüssigkeitsteilen unmittelbar am Punkt A in der Oberfläche. Daß H den Charakter einer Spannung hat, folgt aus einer Dimensionsbetrachtung: K als Druck hat die Dimension $M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2}$; da $\frac{H}{R}$ die gleiche Dimension hat, ist, $H = M \cdot T^{-2}$, d. h. H ist eine Spannung (siehe S. 5).

Wie später (S. 24) noch kurz auseinandergesetzt wird, ergibt sich $\frac{H}{2}$ gleich der Oberflächenspannung σ.

Die beiden Größen K und H bezw. σ charakterisieren den flüssigen Zustand und bestimmen die Eigenschaften der verschiedenen Flüssigkeiten. Sie stehen in einer merkwürdigen Beziehung zueinander. σ ist eine kleine Größe (bei den meisten Flässigkeiten zwischen 20—100 $\frac{dyn}{cm}$); der von ihr ausgeübte Druck ändert das Volumen nicht merklich, wohl aber bedingt sie in entscheidender Weise bei der Leichtbeweglichkeit der Flüssigkeiten die Gestalt der Oberfläche; sie läßt sich deshalb nach den verschiedensten Methoden messen.

K hat im Gegensatz dazu einen sehr großen Wert. Dies geht daraus hervor, daß man das Differential $dK = 2\pi\varrho^2\psi(z)\,dz$ aus dem Differential von $dH = 2\pi\varrho^2 z\,\psi(z)\,dz$ dadurch erhält, daß man den letztern Ausdruck durch die sehr kleine Größe z dividiert. Es ergeben sich die Werte von K schätzungsweise zu 1000 und mehr Atmosphären. Obwohl der Binnendruck das Volumen der Flüssigkeiten bestimmt und man ihn danach als eine besonders wichtige Variable einführen möchte, ist es bisher nicht möglich gewesen, ihn unmittelbar und zuverlässig zu messen. Bei allen Messungen der Oberflächenspannung fällt er heraus, es bleibt nur die Gestaltänderung übrig, die die gekrümmten Flüssigkeitsteile bedingen.

Man könnte danach zweifeln, ob es überhaupt zweckmäßig ist, die Flüssigkeiten vom Standpunkte Laplaces aus anzusehen, und möchte versucht sein, auf den Begriff des Binnendrucks zu verzichten, weil er zu hypothetisch ist. Demgegenüber muß doch betont werden, daß man sehr wohl die qualitative Existenz einer solchen Größe experimentell nachweisen kann, wenn es auch noch nicht möglich war, sie unmittelbar quantitativ zu bestimmen. Der Binnendruck äußert sich direkt bei allen Versuchen, in denen man nicht zuläßt, daß die Teilchen einer Flüssigkeit sich gegeneinander

Digitized by Google

verschieben, was sie ja so leicht tun, sondern versucht, sie absolut voneinander zu entfernen, d. h. das Volumen der Flüssigkeit durch Zug zu vergrößern. Gelingt es einer Flüssigkeit ein Volumen zu erteilen, das ihr unter den gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen nicht zukommt, so äußert sich in dem Bestreben, das normale Volumen wieder einzunehmen, der Binnendruck. Die Zerreißungsfestigkeit einer Flüssigkeit (ihre wahre Kohäsion) ist ein gewisses Maß für ihn.

Versuche dieser Art sind wohlbekannt. Es seien nur einige besonders kennzeichnende erwähnt: Berthelot[1]) füllte ein dickwandiges, enges Rohr mit Wasser und schmolz es zu; eine kleine darin verbliebene Luftblase löste sich beim Erwärmen des Rohres auf 28° völlig auf, so daß das ganze Innere durchaus mit Flüssigkeit erfüllt war. Wurde jetzt wieder abgekühlt, so konnte bis unter 18° gegangen werden, ohne daß eine Gasblase im Rohre auftrat. Erst beim Erschüttern desselben bildete sie sich, und die Flüssigkeit nahm ihr normales Volumen wieder ein. Sie war um etwa $^1/_{400}$ ihres Volumens gedehnt worden, also etwa um $^1/_{1000}$ linear. Ähnliche Versuche führte Worthington[2]) mit Alkohol aus, und zwar traf er gleich eine Anordnung, um auch die Zugspannung wie die Volumenänderung zu messen. Hierbei ergab sich noch das wichtige Resultat, daß sich die so erhaltene Druck-Volumenkurve ohne Knick an die Druck-Volumenkurve anschloß, bei der positive Drucke auf die Flüssigkeit einwirkten. Es kann also auch bei negativen Drucken derselbe Kompressibilitätskoeffizient in Rechnung gezogen werden, der für positive Drucke gilt. So ergibt sich aus der von Berthelot beobachteten Volumenänderung $\frac{\Delta v}{v}$ von ca. $^1/_{400}$ und dem Kompressibilitätskoeffizienten $\beta = -\frac{\Delta v}{v \Delta p}$ von ca. $50 \cdot 10^{-6}$ für Wasser ein Zug von 50 Atmosphären. Der Binnendruck kann natürlich sehr viel größer sein, da nicht gesagt ist, daß in seinen Versuchen die denkbar größte Dehnung des Wassers erreicht worden ist.

Statt das Volumen der Flüssigkeit durch Abkühlen zu verändern, kann man es auch durch Verdunstenlassen tun. Um den allseits geschlossenen Raum zu erhalten, muß man die eine Wand so wählen, daß sie für die Flüssigkeit undurchlässig, für den Dampf

---

[1]) Ann. de chim. et de phys. (3) **30**, 232 (1850).

[2]) Phil. Transact. Roy. Soc. (London) **183** A, 355 (1892), auch Proc. Roy. Soc. **50**, 423 (1892).

Digitized by Google

durchlässig ist; eine Gipsplatte erfüllt bei Wasser diese Bedingungen. Jamin[1]), Askenasy[2]), Hulett[3]) u. a. haben Versuche in der Weise angestellt, daß sie ein Rohr, das oben mit einer Gipsplatte bedeckt war, mit Wasser füllten und dann in eine Quecksilberwanne tauchten (siehe Fig. 3). Das Wasser verdunstete oben, sein Volumen nahm ab und entsprechend stieg die Quecksilbersäule, und zwar weit über die barometrische Höhe (bis zu 110 cm Quecksilber); das Wasser stand also unter einem Zug von einer halben Atmosphäre.

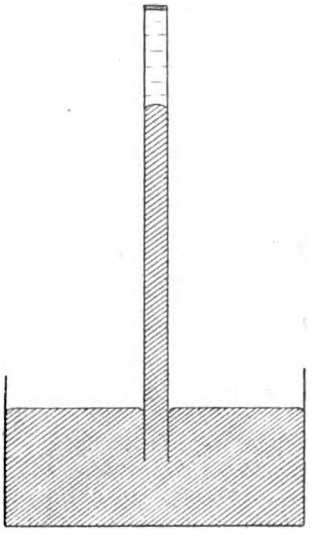


Fig. 3.

Bei all diesen Versuchen liegt eine große experimentelle Schwierigkeit darin, daß die Flüssigkeit und die Wände möglichst frei von jedem Kern einer gasförmigen Phase[4]) sein müssen. An einer solchen Stelle ist die Flüssigkeit schon zerrissen, und bei einem von außen wirkenden Zug kann sich dieser Gaskern leicht so dehnen, daß das normale Flüssigkeitsvolumen immer erhalten bleibt. Es ist hier ebenso schwer einen Grenzwert des Zuges zu erreichen, den die Flüssigkeit noch auszuhalten vermag, wie es schwer ist, eine Grenze für die Unterkühlbarkeit von Flüssigkeiten oder die Übersättigung von Lösungen zu finden.

Mittelbar läßt sich bekanntlich der Wert von K auf Grund der Gleichungen von van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

erhalten; es ist ja die Größe $\frac{a}{v^2}$, die zum äußern Druck zugefügt werden muß, die molekulare Anziehung, nichts anderes als der Binnendruck K; a ist die spezifische molekulare Anziehung, die von der Dichte und dem Volumen nicht abhängig ist. Da sich a und b aus den kritischen Größen der Dämpfe ableiten lassen, ergibt

[1]) C. R. **50**, 311 (1860).

[2]) Verh. des naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg. Neue Folge Bd. **5**, S. 325 u. 429 (1894—96).

[3]) Zeitschr. f. phys. Chemie **42**, 353 (1903); dort auch viel Literatur.

[4]) Gelöstes Gas stört natürlich nicht (siehe den erwähnten Versuch von Berthelot); man muß aber sicher sein, daß es gelöst ist.

Digitized by Google

sich K, indem man a durch das Quadrat des spezifischen Volumens der Flüssigkeit dividiert. Die Werte von K, die van der Waals so berechnete, sind z. B. bei 0° und einer Atmosphäre Druck für Äther 1400 Atmosphären, für Alkohol 2400, für Wasser 11 000 Atmosphären. Wenn auch die van der Waalssche Theorie das Verhalten der Flüssigkeiten im allgemeinen nicht quantitativ wiedergibt, so darf doch aus den schon erwähnten Gründen als sicher gelten, daß der Binnendruck in dieser Größenordnung liegt.

Da die Oberflächenspannung, wie aus den Integralausdrücken S. 7 hervorgeht, funktionell mit dem Binnendruck verknüpft ist, so geben die mannigfachen Änderungen, die die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit erfährt, ein, wenn auch oft verzerrtes, Spiegelbild der gleichzeitigen Änderungen des Binnendrucks (siehe S. 43).

Es ist zu bedenken, daß der volumenverkleinernden Wirkung des Binnendrucks notwendig eine volumenvergrößernde gegenüberstehen muß, damit das charakteristische Gleichgewichtsvolumen der Flüssigkeit zustande kommt. In der van der Waalsschen Gleichung ist es der Wärmedruck $\frac{RT}{v-b}$, der dem Binnendruck begegnet und den man sich anschließend an die kinetische Theorie der Gase als durch die Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle hervorgerufen denkt. Wie weit eine solche kinetische Betrachtungsweise zweckmäßig ist, können nur experimentelle Erfolge lehren. Bei der neueren Untersuchung der sogen. Brownschen Bewegung (siehe Teil B, I, III, a, 1) sind tatsächlich mit ihrer Hilfe Fortschritte erzielt worden.

Es ist hier nicht der Ort näher darauf einzugehen, wie sich die Laplacesche Theorie der Flüssigkeit im Laufe des 19. Jahrhunderts weiter entwickelt hat und mit welchen Mängeln sie behaftet ist[1]). Nur das folgende sei noch bemerkt: Laplace nimmt an, daß die Dichte der Flüssigkeit bis zu der Grenzfläche völlig die gleiche bleibt, und an einer ebenen Flüssigkeitsfläche existiert bei ihm nur der Binnendruck, keine Oberflächenspannung. Wenn seine Theorie auch die physikalischen Erscheinungen meist ausreichend wiedergibt, so versagt sie doch in manchen Fällen: sie gibt z. B. die Abhängigkeit von der Temperatur nicht zutreffend wieder (siehe S. 38). Will man die Kapillarerscheinungen auf Grund einer allgemeinen Theorie der Flüssigkeiten beschreiben, so fußt man besser auf der van der Waalsschen Theorie und benutzt die vor allem von

[1]) Siehe u. a. van der Waals, Lehrbuch der Thermodynamik I. S. 253.

Digitized by Google

van der Waals[1]) und seinen Schülern, besonders von Hulshof[2]) ausgebildete Theorie der Kapillarität.

Der wichtigste Gedanke, der von diesen Forschern durchgeführt wird, ist der, daß die Dichte der Flüssigkeit nicht konstant ist, sondern an der Grenzschicht allmählich in die Dichte des Gases übergeht. Hulshof hat vor allem gezeigt, daß diese Annahme allein genügt, um zu beweisen, daß an jeder Grenzfläche — auch einer ebenen — eine Oberflächenspannung existiert, vorausgesetzt, daß man einen Binnendruck annimmt. Es muß dann nämlich der Druck in der Grenzschicht parallel zu ihr größer sein als der, der senkrecht zu ihr steht: er bleibt also ein parallel der Oberfläche wirkender Drucküberschuß, der die Oberflächenspannung bedingt. Es ergibt sich, was van der Waals schon auf anderem Wege abgeleitet hatte,

$$\sigma = c \int \left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 dh,$$

wo c eine Konstante, $\frac{d\varrho}{dh}$ das Dichtegefälle an der Grenzschicht ist; die Spannung wächst also mit dem Dichtegefälle. Von Interesse ist ferner, daß bei einem derartigen Dichtegefälle man eine Schicht gedehnter Flüssigkeit von einer Schicht verdichteten Gases scheiden muß: eine Zweiseitigkeit der kapillaren Grenzschicht, die sich bei vielen kapillaren Erscheinungen geltend macht.

Noch auf eine Eigentümlichkeit der Oberflächenspannung, zu der die van der Waalssche Theorie der Flüssigkeiten unmittelbar führt, sei hingewiesen: am kritischen Punkt werden Flüssigkeit und Gas identisch, die Grenzfläche verschwindet, die Grenzflächenspannung wird Null. Wie die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung durchaus von diesem Verhalten der Flüssigkeiten beherrscht wird, kann erst später erörtert werden.

Es wäre zweifellos sehr zweckmäßig, die Kapillarchemie der Flüssigkeiten von einer allgemeinen Theorie derselben aus durchzuführen. Aber wenn man bedenkt, wie unübersichtlich sich schon die Theorie der Flüssigkeiten für ein Gemisch mehrerer Stoffe gestaltet, so ermißt man die Schwierigkeit dieser Aufgabe. Im folgenden habe ich mich damit begnügt, auf Grund einiger thermo-

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, 657 (1894).

[2]) Drud. Ann. **4**, 165 (1901); ferner auch Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. **28**, 708 (1899), **33**, 475 (1900), **34**, 168 (1900), **36**, 681 (1901), **42**, 68 (1903), **48**, 1 (1904), **51**, 344 (1905), **56**, 195 (1906), **59**, 218 (1907).

Digitized by Google

dynamischer Überlegungen und der Verallgemeinerung gewisser Erfahrungstatsachen verwandte kapillarchemische Erscheinungen zu verknüpfen.

Messung der Oberflächenspannung.

Es gibt wenige physikalische Größen, für die so viele Meßmethoden vorhanden sind, wie für die Oberflächenspannung an der Grenzfläche flüssig-gasförmig. Die Ursache hiervon ist leicht ersichtlich: die Oberflächenspannung ist ein Faktor, der die Gestalt der Flüssigkeit in der Ruhe und in der Bewegung wesentlich mitbedingt. Prinzipiell kann man also aus jeder Gleichgewichtsgestalt und aus jeder durch bekannte äußere Einwirkungen erzeugten Bewegungsform einer Flüssigkeit die Oberflächenspannung bestimmen. Gleichgewichtsgestalten und Bewegungsformen gibt es aber eine große Anzahl; ist es ja doch ein Kennzeichen des flüssigen Zustands, daß die Flüssigkeitsteile gegeneinander leicht beweglich sind.

Die grundsätzlich einfachsten Meßmethoden sind die, bei denen nur die Grenzfläche Flüssigkeit-Gas in Frage kommt, bei denen also keine Oberflächen fester Körper auftreten. Zu diesen gehören

a) die Methode der schwingenden Strahlen,
b) die der schwingenden Tropfen,
c) die der Oberflächenwellen.

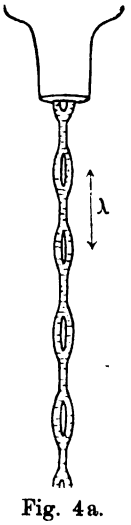


Fig. 4a.

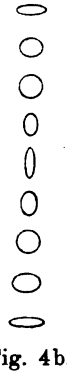


Fig. 4b.

a) Die Methode der schwingenden Strahlen beruht auf folgender Erscheinung: läßt man eine Flüssigkeit aus einer nicht runden, sondern anders gestalteten, etwa elliptischen oder dreieckigen Öffnung ausströmen, so erhält man keinen kreiszylindrischen Strahl, sondern dieser zeigt periodisch Einschnürungen und Ausbauchungen (Fig. 4a); bei einer elliptischen Öffnung z. B. hat man eine Folge linsenförmiger Flüssigkeitsflächen, wobei die Ebenen zweier aufeinander folgenden senkrecht zueinander stehen.

Nachdem Bidone, Savart und Magnus diese Erscheinung beschrieben hatten, zeigte Rayleigh[1]), daß es sich um ein Oberflächenspannungs-Phänomen handelt und gab die Theorie.

[1]) Proc. Roy. Soc. **29**, 71 (1879) und **34**, 130 (1882); dort auch die ältere Literatur.

Digitized by Google

Piccard[1]), Meyer[2]), Watson[3]) und vor allem Pedersen[4]) haben nach dieser Methode Oberflächenspannungen gemessen.

Es ist hier nicht der Ort, die Theorie nach Rayleigh zu entwickeln; folgende angenäherte Betrachtung mag genügen. Ein nicht kreiszylindrischer Strahl ist keine Gleichgewichtsfigur; er strebt einer stabileren Form mit kleinerer Oberfläche zu. Dies ist zunächst der kreiszylindrische Strahl. Es tritt so ein Pendeln um diese Gleichgewichtslage ein, wie man sie deutlich aus einer Folge von Querschnitten, die man durch den Strahl von oben nach unten gehend legt, erkennen kann (Fig. 4b).

Ist die Abweichung vom kreisförmigen Querschnitt, der dem Gleichgewicht entspricht, nicht zu groß, so darf man die Schwingungen als isochron betrachten und darf die allgemein für isochrone Schwingungen geltende Gleichung ansetzen

$$\frac{T^2}{\pi^2} = \frac{\text{Trägheitsmoment}}{\text{Direktionskraft}},$$

wo T die Schwingungsdauer ist. Das Trägheitsmoment wird der Masse, also der Dichte der schwingenden Flüssigkeit proportional sein und ferner in einer noch unbekannten Weise von der Gestalt der Öffnung abhängen. Die Direktionskraft ist eine Funktion der Oberflächenspannung und wird proportional dieser wachsen.

Es wird also

$$\frac{T^2}{\pi^2} = A\,\frac{\varrho}{\sigma},$$

wo A eine Konstante, ϱ die Dichte und σ die Oberflächenspannung bedeuten. Berücksichtigt man nun, daß

$$T = \frac{1}{n} \quad \text{und} \quad n \cdot \lambda = v$$

ist (hier ist n die Schwingungszahl, λ die Wellenlänge und v die Geschwindigkeit der fallenden Flüssigkeit), so wird

$$\sigma = A \cdot \pi^2 \frac{\varrho \cdot v^2}{\lambda^2}.$$

Bei gegebener Ausflußgeschwindigkeit ist σ um so größer, je größer die Dichte und je kleiner die Wellenlänge[5]).

Die von Rayleigh abgeleitete absolute Formel lautet

$$\sigma = \frac{4\,\pi^2\,r^3}{\nu^3 - \nu}\,\frac{\varrho\,v^2}{\lambda^2}\,\frac{dyn}{cm},$$

---

[1]) Arch. d. scienc. phys. et nat. (3) **24**, 579 (1890).
[2]) Wied. Ann. **66**, 523 (1898).
[3]) Phys. Rev. **21**, 59 (1905).
[4]) Proc. Roy. Soc. **80**, 26 (1907).
[5]) Diese Ableitung folgt der von Hagenbach gegebenen (Piccard siehe [1]).

Digitized by Google

hier ist r der Radius des Gleichgewichtskreises und ν ist eine Zahl, die von der Gestalt der Öffnung abhängt, und zwar bei einer elliptischen gleich 2, einer dreieckigen gleich 3 usw. ist.

Da es nicht ganz einfach ist, r genau zu bestimmen, benutzt man die Methode vor allem bei der gleichen Ausflußöffnung zu relativen Messungen. Man bestimmt die Wellenlänge λ, indem man den Strahl photographiert und dann den Abstand zweier Bäuche oder Knoten bestimmt oder diesen direkt am Strahl mit einem Zirkel absticht. Außerdem muß man die Dichte der Flüssigkeit und die Ausflußgeschwindigkeit kennen. Letztere ist nach dem bekannten Satz von Torricelli gleich $\sqrt{2gh}$, wo g die Erdbeschleunigung und h die Niveauhöhe ist, unter der der Strahl ausfließt. Hält man letztere konstant, so kann man auf die Bestimmung von v verzichten [1]).

Diese Methode ist etwas näher besprochen worden, nicht weil sie sich für Messungen des σ besonders empfiehlt (abgesehen von anderen Nachteilen ist sie wenig genau: ein Fehler im λ erzeugt den doppelten Fehler beim σ). Aber sie hat, wie sich später ergeben wird, theoretisches Interesse.

b) Die Methode der schwingenden Tropfen wurde von Lenard [2]) benutzt; sie gleicht der vorangehenden in vieler Beziehung. Läßt man Tropfen unter geeigneten Bedingungen aus einem Rohre fallen, so hat der Tropfen beim Lostrennen keine streng kugelförmige, sondern durch die Einwirkung der Schwere eine ellipsoidische Gestalt. Beim Fallen schwingt er dann um seine Gleichgewichtsform, die Kugel, hin und her und man kann durch Photographieren der Tropfen in verschiedenen Fallhöhen die Schwingungsdauer bestimmen. Die zur Kenntnis der Oberflächenspannung führende Formel leitet sich ganz ähnlich wie die für die schwingenden Strahlen geltende ab; sie lautet

$$\sigma = \frac{3}{8}\pi\frac{P}{T^2}\frac{\mathrm{dyn}}{\mathrm{cm}},$$

wo P das Gewicht eines Tropfens und T die Schwingungsdauer ist.

c) An die Stelle der Schwere, die bisher den Anstoß zur Bewegung der Flüssigkeit gab, kann natürlich auch irgend eine andere Kraft, etwa eine elastische, treten. Dies ist bei der Methode der Oberflächenwellen der Fall. Hier werden auf einer Flüssigkeitsoberfläche stehende Oberflächenwellen („Kräuselungen")

---

[1]) Bezüglich absoluter Messungen siehe bei Pedersen loc. cit. S. 15.

[2]) Wied. Ann. **30**, 209 (1887).

Digitized by Google

erzeugt, indem die zwei Spitzen einer schwingenden Stimmgabel 1—2 mm tief in die Flüssigkeit hineinragen. Ein seitlich auf die Oberfläche gerichtetes Mikroskop erlaubt es, die Wellenlänge λ zu messen. Kennt man außerdem die Schwingungszahl der Stimmgabel n und die Dichte der Flüssigkeit ϱ, so läßt sich die Oberflächenspannung nach der von W. Thomson[1]) abgeleiteten Formel

$$\sigma = \frac{1}{2\pi} \varrho\, n^2 \lambda^3 - \frac{g \lambda^2 \varrho}{4\pi^2} \frac{dyn}{cm}$$

berechnen. Das zweite Glied ist ein Korrektionsglied, das den Einfluß der Schwere berücksichtigt. Das Prinzip der Messung beruht nämlich auf der Tatsache, daß bei kleinen Flüssigkeitswellen die Schwere als potentielle Energie weit weniger dazu beiträgt, daß die ebene Niveaufläche angestrebt wird, als die Oberflächenspannung, die ja auch der durch die Kräuselungen verursachten Oberflächenvergrößerung entgegenwirkt.

Faraday und Scott Russel haben diese Kräuselungen zuerst beobachtet, Matthiessen[2]) näher beschrieben. Wie schon erwähnt, entwickelte W. Thomson die Theorie der Erscheinung. Neuerdings hat vor allem Grunmach[3]) nach dieser Methode Oberflächenspannungen gemessen.

Alle Methoden, bei denen auch feste Oberflächen auftreten, werden dadurch grundsätzlich minder einfach, daß dann die Benetzung zu berücksichtigen ist. Bringt man einen Tropfen einer beliebigen Flüssigkeit auf die ebene Grenzfläche eines festen Körpers, so läßt sich über sein Verhalten von vornherein nichts Allgemeines aussagen. Es ist verschiedenes möglich: entweder bleibt der Tropfen kugelförmig liegen, wie z. B. Quecksilber auf Glas, oder er zerfließt völlig und breitet sich über die feste Ebene aus, wie z. B. Alkohol auf Glas, oder es tritt keiner dieser Grenzfälle ein, der Tropfen fließt nur teilweise aus, die Grenzflächen flüssig-gasförmig und fest-flüssig schneiden sich in einem bestimmten Winkel (Fig. 5).

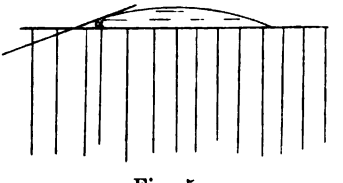


Fig. 5.

[1]) Phil. Mag. (4) **42**, 375 (1871).

[2]) Pogg. Ann. **134**, 107 (1868); **141**, 375 (1870); dort auch ältere Literatur.

[3]) Drud. Ann. **3**, 659 (1900); **4**, 367 (1901); **6**, 559 (1901); **9**, 1261 (1902). Ferner Dorsey, Phil. Mag. **44**, 369 (1897), Brümmer, Experim. Bestimmung d. Oberflächensp. wässeriger Sulfatlös. Dissert. Rostock (1902); Löwenfeld, Experim. Untersuch. über d. Kapillaritätskonst., usw. Dissert. Rostock (1905), u. a.

Digitized by Google

Ein solches Verhalten läßt sich bei Wasser auf einer nicht besonders gereinigten Glasplatte oder auf Metallen beobachten. Man hat so die drei Fälle der Nichtbenetzung, der völligen Benetzung und der teilweisen Benetzung mit der Bildung eines Randwinkels; so bezeichnet man den oben genannten Winkel zwischen den beiden Grenzflächen flüssig-gasförmig und fest-flüssig (α in Fig. 5).

Es wäre von vornherein denkbar gewesen, daß jedem derartigen Zusammenstoßen dreier Grenzflächen ein charakteristischer Randwinkel zugehört. Die Erfahrung spricht nicht für diese Auffassung; es hat vielmehr den Anschein, als ob vor allem die Grenzfälle der Nichtbenetzung und der völligen Benetzung als wohldefiniert auftreten, und als ob Fälle teilweiser Benetzung meist darauf zurückzuführen sind, daß eine völlig benetzbare Oberfläche mit nicht benetzbaren Stoffen verunreinigt ist. Auf einer solchen Oberfläche ist dann der Randwinkel sehr variabel.

Anderenteils lassen die bekannten physikalischen Methoden es nicht zu, zu behaupten, daß der Randwinkel bei völlig benetzenden Flüssigkeiten wirklich Null ist; dazu sind sie nicht empfindlich und nicht genau genug [1]). Es dürfte sogar öfters z. B. bei metallischen Wänden nötig sein, einen Randwinkel zu berücksichtigen, da es nicht leicht gelingt, sie völlig benetzbar zu machen. Dieser ist aber nach den bisherigen Versuchen so wenig konstant, daß es noch immer als etwas fraglich erscheint, wie weit er als physikalisch gut definierte Größe anzusprechen ist; bei Metallen ist es aber doch wahrscheinlich, daß er bestimmte Werte annimmt (siehe S. 177).

Erst an einer späteren Stelle (S. 174) wird auf die Benetzungsvorgänge näher eingegangen werden. Vorerst genügt es darauf hinzuweisen, daß im nachfolgenden (vielleicht nicht immer mit Recht) angenommen wird, die feste Oberfläche (die meist aus Glas besteht) werde entweder nicht benetzt oder sei soweit gereinigt, daß sie völlig benetzt wird.

Im Gegensatz zu den vorangehenden Methoden kommen bei den nachfolgenden vor allem die Gleichgewichtsformen der Flüssigkeit in Betracht, wie sie bei der Wechselwirkung der Schwere und der Oberflächenspannung erzeugt werden. Laplace hat schon die allgemeine Differentialgleichung abgeleitet für eine Flüssigkeit, die sich in einem beliebig gestalteten Gefäß befindet. Zeigt die Ober-

[1]) Siehe z. B. Lohnstein, Drud. Ann. **25**, 807 (1908).

Digitized by Google

fläche der Flüssigkeit eine beliebige Krümmung, wie sie durch das Wirken der Schwere und der Oberflächenspannung zustande kommt (Fig. 6), so herrscht an dem niedrigsten, ebenen Niveaupunkte O nach Gleichung 3. S. 7 ein Druck K. Berücksichtigt man, daß die Oberfläche konkav ist, und daß $\sigma = \frac{H}{2}$ gesetzt wird, so hat man an einem um den Abstand z höheren Punkt N, der in einem gekrümmten Teil der Oberfläche liegt, einmal den Druck

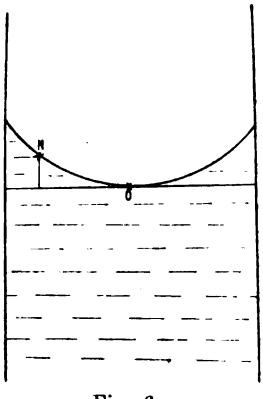


Fig. 6.

$$K - \sigma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right),$$

außerdem aber das Gewicht der Flüssigkeitssäule, die sich über die Niveaufläche erhebt, also $+ z \cdot \varrho \cdot g$, wo ϱ und g die Dichte der Flüssigkeit und die Beschleunigung durch die Schwere bedeuten. Im Gleichgewicht muß der hydrostatische Druck in einer ruhenden Flüssigkeit überall gleich sein, also

$$z \cdot \varrho \cdot g - \sigma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = 0.$$

Drückt man die Krümmungsradien an den Stellen O und N in bekannter Weise als Funktion der durch den Punkt O gehenden Koordinaten aus, so erkennt man, daß dies die Differentialgleichung ist, welche allgemein die Krümmung einer Oberfläche unter dem Einfluß der Schwere und Oberflächenspannung beschreibt. Ob und wie genau sie sich integrieren läßt, hängt von den Besonderheiten der Versuchsanordnung ab.

Die Zahl der Meßmethoden wird zum Teil dadurch verdoppelt, daß man sowohl das Verhalten eines Flüssigkeitstropfens in einem Gasraume, wie das einer Gasblase in einem mit Flüssigkeit erfüllten Raume zur Messung benutzen kann. Es lassen sich etwa folgende Methoden unterscheiden:

d) die Spannung wird durch direkte Messung der Oberflächenkrümmung bestimmt;

e) die Methode der flachen Tropfen und Blasen;

f) die Steighöhenmethode;

g) die Methode der Adhäsionsplatten und -ringe;

h) die Bestimmung des Tropfengewichts oder Gasblasendrucks.

Digitized by Google

d) Die Methode der Krümmungsmessung beruht darauf, daß man die Krümmung einer geeigneten im Gleichgewicht befindlichen Oberfläche bestimmt und dann aus dieser und einigen anderen Dimensionsgrößen der Oberfläche die Spannung berechnet. Man erzeugt zu dem Zwecke am oberen Ende eines Rohres, dessen Rand scharf abschneidet, eine Flüssigkeitskuppe von bekanntem Querschnitt und läßt einen Gegenstand von gegebener Größe an der Kuppe sich spiegeln. Aus der Größe des Gegenstands, seines Spiegelbilds, die man mit einem Mikroskope mißt, und dem Abstand beider erhält man die Krümmungsradien der Kuppe. Wie man sieht, findet Berührung mit festen Flächen nur an dem scharfen Rande des Rohrendes statt; die Benetzung kommt also nicht wesentlich in Frage, und die Methode ist daher im Grunde eine, bei der man es nur mit der Grenzfläche flüssig-gasförmig zu tun hat.

Sie wurde auf Helmholtz' Vorschlag von König[1]) benutzt (allerdings zur Messung der Spannung Quecksilber - wässerige Lösungen); zu demselben Zweck arbeitete G. Meyer[2]) mit ihr; Stöckle[3]) verwandte sie zur Bestimmung der Spannung zwischen Quecksilber und Gasen.

Unbequem ist bei ihr die Berechnung der Oberflächenspannung aus den gefundenen Daten. Zwar hat Poisson[4]) die auf S. 19 erwähnte Differentialgleichung für die hier geltenden Grenzbedingungen auf Grund gewisser Vernachlässigungen integriert; aber für die experimentell verwendbaren Dimensionen ist die so erhaltene Formel, wie Lohnstein[5]) gezeigt hat, nicht genau genug, selbst wenn man weitere Korrekturen benutzt, wie sie König u. a. angebracht haben. Nach dem Vorgang von Lohnstein[5]), Stöckle u. a. empfiehlt es sich deshalb, zu einem Tafelwerk von Bashforth und Adams[6]) zu greifen; in diesem sind die durch mechanische Quadratur gewonnenen Oberflächenspannungen den charakteristischen Dimensionen der Kuppen (Durchmesser, Verhältnis der Krümmungsradien im Scheitel zu den Koordinaten der Kuppe) zugeordnet.

e) Die von Quincke[7]) ausgearbeitete Methode der großen, flachen, auf einer ebenen Unterlage ruhenden Flüssigkeits-

---

[1]) Wied. Ann. **16**, 1 (1882).
[2]) Wied. Ann. **53**, 864 (1894).
[3]) Wied. Ann. **66**, 499 (1898).
[4]) Nouvelle Théorie de l'action capillaire S. 216.
[5]) Wied. Ann. **54**, 713 (1895).
[6]) An attempt to test the theories of capillary action. Cambridge 1883.
[7]) Pogg. Ann. **139**, 1 (1870).

Digitized by Google

tropfen, oder ebensolcher Gasblasen, die sich in einer Flüssigkeit unter einer ebenen, festen Decke befinden, ist grundsätzlich von der vorangehenden Methode kaum verschieden; nur kann man hier bei geeigneten Dimensionen die Betrachtung so viel einfacher gestalten, daß man zu einer Formel gelangt, die das σ aus den charakteristischen Maßgrößen der Tropfen bezw. Blasen zu berechnen gestattet. Allerdings erwies sich die einfache, von Quincke abgeleitete Formel nicht als hinreichend genau; man muß schon die verwickelteren Ausdrücke benutzen, wie sie Worthington[1]) und Lohnstein[2]) vor allem mitgeteilt haben.

Man hat diese Methode auch zur Bestimmung des σ von Metallen verwandt, und zwar wurden die Messungen ausgeführt, nachdem die Metalltropfen erstarrt waren. Wie aber Gradenwitz[3]) gezeigt hat, bedingt die Kontraktion beim Erstarren oft Formveränderungen, die die Ergebnisse dieser Versuche sehr unsicher werden lassen.

f) Die gebräuchlichste Methode ist die der Steighöhenmessung. Sie beruht auf der mehrfach erwähnten Erscheinung, daß Flüssigkeiten in kapillaren Räumen, also zwischen Platten, die einen kleinen Abstand voneinander haben, oder in engen Röhren ein anderes Niveau haben als in weiten Gefäßen. Die Benetzung ist hier bekanntlich von ausschlaggebender Bedeutung insofern, als nicht benetzende Flüssigkeiten, wie Quecksilber, in kapillaren Räumen tiefer, benetzende dagegen höher als in weiten Gefäßen stehen.

Um die Beziehung zwischen der Steighöhe und der Oberflächenspannung abzuleiten, braucht man nicht von der oben genannten Differentialgleichung auszugehen, die sich für diesen Grenzfall mit genügender Annäherung integrieren läßt; es führt hier eine elementare Überlegung zum Ziel.

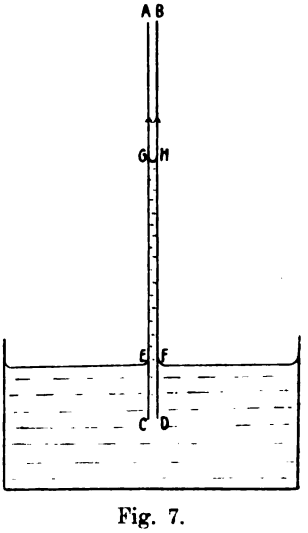


Fig. 7.

Es soll ein Kapillarrohr ABCD in eine benetzende Flüssigkeit tauchen. (Fig. 7.) Diese wird, eben weil sie benetzt, alle

[1]) Phil. Mag. (5) **20**, 51 (1885).
[2]) Wied. Ann. **53**, 1062 (1894).
[3]) Wied. Ann. **67**, 467 (1899).

Digitized by Google

festen Oberflächen mit einer Flüssigkeitshaut überziehen. Im Innern des Rohres wäre also die Oberfläche ABEF mit Flüssigkeit bedeckt. Die Oberflächenspannung strebt danach, diese große Oberfläche nach Möglichkeit zu verkleinern. Infolgedessen steigt die Flüssigkeit im Rohre empor, so daß jezt nur die kleinere Oberfläche ABGH mit Flüssigkeit überzogen ist. Gleichgewicht ist dann vorhanden, wenn die nach oben ziehende Kraft der Oberflächenspannung dem Gewicht der gehobenen Flüssigkeitssäule die Wage hält.

Die Oberflächenspannung greift an der Peripherie des Röhrenquerschnitts an; da σ die auf die Streckeneinheit wirkende Spannung ist, hat die nach oben ziehende Kraft den Wert $2\pi \cdot r \cdot \sigma$, wo r der Röhrenradius ist. Das Gewicht der Flüssigkeitssäule ist in absolutem Maß und ohne Berücksichtigung des Luftauftriebes $\pi \cdot r^2 \cdot h \cdot \varrho \cdot g$, wo h die Steighöhe, ϱ die Dichte der Flüssigkeit und g die Erdbeschleunigung bedeuten. Im Gleichgewicht ist also

$$2\pi \cdot r \cdot \sigma = \pi \cdot r^2 \cdot h \cdot \varrho \cdot g, \text{ folglich}$$

$$\sigma = \tfrac{1}{2}\, r \cdot h \cdot \varrho \cdot g.$$

Bei einer nicht benetzenden Flüssigkeit ist die Betrachtung ganz analog. Nur ist die Fläche, die dem Querschnitt CDEF (Fig. 7) entspricht, nicht mit der Flüssigkeit, sondern mit einer Gashaut bedeckt. Die Oberflächenspannung wirkt nach unten und erreicht, daß die Flüssigkeit dem Gase eine kleinere konvexe Oberfläche darbietet. Auch hier trägt die Oberflächenspannung die aus dem Kapillarrohr gedrängte Flüssigkeitssäule, so daß dieselbe Formel wie oben gilt.

In ganz derselben Weise läßt sich die Formel für den Fall eines Plattenpaares ableiten. Die Formel lautet dann

$$\sigma = \tfrac{1}{2}\, a \cdot h \cdot \varrho \cdot g$$

wo a der Plattenabstand ist. Wie man sieht, steigt eine Flüssigkeit zwischen zwei Platten ebenso hoch wie in einem Rohr, dessen Radius gleich dem Abstand ist.

Bei der Steighöhenmethode muß man die Niveauhöhe einer Flüssigkeit in einem Kapillarrohr mit der in einem weiten Rohr vergleichen, was man mit Hilfe einer Skala oder eines Kathetometers ausführen kann. Ferner ist der Radius des Kapillarrohrs zu bestimmen, und wohlgemerkt, für die Stelle, an der der kapillare Meniskus steht, da sich ja der Flüssigkeitsdruck nach allen Seiten gleichmässig fortpflanzt. Dann muß man die Dichte der Flüssigkeit kennen. Man kann, wie leicht ersichtlich, alles auf Längenmessungen zurückführen, wenn man die Steighöhe in einem Kapillarrohr und dann zwischen Platten bestimmt.

Digitized by Google

Die Methode ist von einer grossen Anzahl von Forschern verwandt worden; Volkmann[1]) hat vor allem ihre Fehlerbedingungen eingehend erörtert.

Zur Ableitung der für die Steighöhe geltenden Formel ist die S. 18 eingeführte Voraussetzung benutzt worden, daß bei benetzenden Flüssigkeiten der Randwinkel 0 ist; nur dann zieht ja die Oberflächenspannung in der Richtung der Pfeile (Fig. 7) senkrecht nach oben. Setzt man dies nicht voraus, so ergibt sich die allgemeine Gleichung für den Fall, daß ein Kapillarrohr mit einer Flüssigkeit kommuniziert, die ein ebenes Oberflächenstück hat, folgendermaßen: die Laplacesche Differentialgleichung (S. 19) werde für den Fall angewandt, daß der Punkt O auf dem ebenen Oberflächenstück im weiten Rohr, der Punkt N im Meniskus des Kapillarrohres liegt; da R_1 und R_2 für eine ebene Oberfläche unendlich sind, fällt das dritte Glied der Gleichung fort. Es bleibt übrig, wenn man für z die Höhe h von N über O setzt

$$\sigma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)=h\cdot\varrho\cdot g.$$

Ist das Kapillarrohr hinreichend eng ($r<1$ mm), so darf man die Meniskusfläche als Kugelfläche mit dem Radius R ansehen und gewinnt die Gleichung

$$\sigma=\tfrac{1}{2}\,R\cdot h\cdot\varrho\cdot g.$$

Man muß also jetzt an Stelle des Röhrenradius den Krümmungsradius der Meniskusfläche im Kapillarrohr bestimmen. Nach dieser Methode hat Magie[2]) gearbeitet, der diese Krümmung, ähnlich wie es S. 20 beschrieben wurde, gemessen hat. Da seine Messungen durchaus mit der nach der einfachen Steighöhenmethode gefundenen übereinstimmten, könnte dies als Beweis dafür gelten, daß der Randwinkel bei benetzenden Flüssigkeiten O ist, wenn die Methode hinreichend empfindlich wäre, was aber nicht anzunehmen ist.

Wie man sieht, fällt die Gleichung

$$\sigma=\tfrac{1}{2}\,R\cdot h\cdot\varrho\cdot g$$

dann mit der Gleichung

$$\sigma=\tfrac{1}{2}\,r\cdot h\cdot\varrho\cdot g$$

zusammen, wenn der Krümmungsradius R gleich dem Röhrenhalbmesser r ist. Dies ist der Fall, wenn die Meniskusfläche eine Halb-

---

[1]) Wied. Ann. **11**, 177 (1880); **17**, 353 (1882); **28**, 135 (1886); **53**, 633 u. 664 (1894); **56**, 457 (1895); **62**, 507 (1897); **66**, 194 (1898).

[2]) Wied. Ann. **25**, 421 (1885).

Digitized by Google

kugel ist, wenn also die Meniskusgrenze mit dem Randwinkel 0 an die Wand der Röhre stößt [1]).

Auf Grund dieser Steighöhenversuche läßt sich auch leicht zeigen, daß $\sigma = \frac{H}{2}$ ist (siehe S. 9). Hätte man in der Gleichung S. 19 nicht das $\frac{H}{2}$ durch σ ersetzt, so würde sich in dem eben betrachteten Falle eine Gleichung

$$\frac{H}{2}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = h \cdot \varrho \cdot g$$

ergeben haben.

Nimmt man eine kugelförmige Meniskusfläche und völlige Benetzung an, so wird die linke Seite dieser Gleichung gleich $\frac{H}{r}$. Die Oberflächenspannung wirkt nun mit einer Spannung von $2\pi r\sigma$ nach oben (siehe S. 22). Überträgt man diesen Ausdruck in Druckgrößen, so wird

$$2\pi r\sigma = \pi r^2 a$$

wo a der pro Flächeneinheit in dem Kapillarrohr wirkende Druck ist. Man erhält

$$a = \frac{2\sigma}{r}.$$

Nun ist aber dies a offenbar gleich dem kapillaren Druck $\frac{H}{r}$ (siehe S. 7). Also

$$\sigma = \frac{H}{2}.$$

f. Die Methode der Adhäsionsplatten und -ringe läßt sich nur bei benetzenden Flüssigkeiten verwenden.. Man verfährt bei ihr in der folgenden Weise: eine Platte oder Ring aus geeignetem Material (Glas, Platin), der genau horizontal an dem Ende eines Wagebalkens hängt, wird in die Flüssigkeit getaucht. Wenn man dann das andere Ende des Wagebalkens mit Gewichten beschwert, so wird die Platte bez. der Ring aus der Flüssigkeit herausgehoben, wobei eine Flüssigkeitssäule oder -lamelle an ihr hängen bleibt. Man erhöht das Gewicht nun vorsichtig entweder so lange, bis die Säule bez. die Lamelle zerreißt (von Neueren Timberg [2]), Wein-

[1]) Besondere Modifikationen der Steighöhenmethode haben auch Sentis [Ann. d. phys. (2) 6, 571 (1887) u. 9, 384 (1890)] und Gradenwitz (Neue Method. z. Bestimm. v. Kapillarkonst. verdünnter Lösung. Dissert. Breslau 1902) benutzt.

[2]) Wied. Ann. 30, 545 (1887).

Digitized by Google

berg[1]) u. a.) oder aber nur so lange, bis die Ebene der gehobenen Flüssigkeit senkrecht zu der der Platte steht (Gallenkamp[2]), was sich wieder durch eine Reflexionsmethode feststellen läßt. Es handelt sich also im Grunde um dieselbe Art von Versuchen, wie sie zur Darstellung der Oberflächenspannung (S. 4) benutzt wurden[3]).

Was die Berechnung anbetrifft, so hält das auf der einen Seite aufgelegte Gewicht dem nach unten wirkenden Zug der Oberflächenspannung plus dem Gewicht der gehobenen Flüssigkeitssäule die Wage. Die verschiedenen Grenzfälle führen zu Gleichungen, bezüglich deren auf die betreffenden Autoren selbst verwiesen werden muß[4]).

g. Absolute Messungen lassen sich mit den Methoden des Tropfengewichts oder Blasendrucks nicht leicht ausführen, wohl aber eignen sie sich unter geeigneten Grenzbedingungen zu raschen, relativen Messungen. Das nach Tate[5]) benannte Gesetz, daß das Gewicht eines Tropfens, der sich langsam am Ende einer Röhre gebildet hat und abgefallen ist, der Oberflächenspannung und dem Radius des Rohres proportional ist, also

$$P = k \cdot r \cdot \sigma,$$

erwies sich nur als beschränkt gültig. Voraussetzung dafür ist, wie vor allem neuerdings Morgan und Stevenson[6]) gezeigt haben, daß das Rohr dünnwandig und scharf geschliffen endet, damit die Röhrenwand nicht außen mitbenetzt wird.

Lohnstein[7]), der die allgemeine Theorie der Tropfenbildung entwickelt hat, kommt zum Ergebnis, daß allgemein

$$P = 2\pi r \sigma f\left(\frac{r}{\sqrt{\frac{2\sigma}{\varrho}}}\right)$$

ist, und hat eine Reihe Messungen früherer Beobachter (Traube[8]),

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 34 (1892); siehe auch eine Kritik Lohnsteins, Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 504 (1892).

[2]) Drud. Ann. **9**, 475 (1902).

[3]) Eine nahe verwandte Methode beruht darauf, daß man das Gewicht einer Flüssigkeitsschicht bestimmt, die an einer vertikal in die Flüssigkeit tauchenden Platte hängt [Hall, Phil. Mag. (5) **36**, 385 (1893), Knipp, Phys. Rev. **11**, 129 (1900)].

[4]) Cantor, Wied. Ann. **47**, 399 (1892), Gallenkamp loc. cit. unter [2]); bezüglich seiner Arbeit siehe auch Lohnstein, Drud. Ann. **25**, 807 (1908).

[5]) Phil. Mag. (4) **27**, 176 (1864).

[6]) Zeitschr. f. phys. Chem. **63**, 151 (1908); ferner auch Morgan u. Higgins, Zeitschr. f. phys. Chem. **64**, 170 (1908) und Lohnstein, Zeitschr. f. phys. Chem. **64**, 686 (1908).

[7]) Drud. Ann. **20**, 237 u. 606; **21**, 1030 (1906); **22**, 737 (1907); ferner Kohlrausch, Drud. Ann. **20**, 798 (1906) u. **22**, 191 (1907).

[8]) Journ. f. prakt. Chem. **34**, 292 u. 515 (1886).

Digitized by Google

Rayleigh[1]), Gouy und Perrot[2]) u. a.) auf Grund dieser Formel erörtert.

Ähnliches gilt von der Methode des maximalen Blasendrucks. Wohl hat Cantor[3]) die Theorie zur absoluten Bestimmung des σ ausgearbeitet und Feustel[4]) hat nach ihr eine größere Anzahl von Messungen ausgeführt; aber die Mehrzahl der Beobachter (Jäger[5]), Hock[6]), Linebarger[7]), Whatmough)[8]) haben sich mit relativen Messungen begnügt.

Bei der absoluten Messung taucht ein kapillares Röhrchen mit möglichst scharf geschliffenem Rand in die zu untersuchende Flüssigkeit hinein. Es wird nun Luft durch das Kapillarrohr gedrückt, die in Blasen am Rohrende austritt, und zwar wird der maximale Druck bestimmt, der beim langsamen Durchtreten der Blasen erreicht werden kann. Ist p dieser maximale Druck, r der Radius der Kapillaren, ϱ die Dichte der Flüssigkeit, so ist

$$\sigma = \frac{r}{2} \cdot p \left\{ 1 - \frac{2}{3} \frac{\varrho \cdot r}{p} - \frac{\varrho^2 r^2}{p^2} \right\}$$

Bei einem scharfen Röhrenrand kommt auch hier wie im ähnlichen Fall bei der Krümmungsmessung (S. 20) der Randwinkel nicht in Frage.

Wie gut ist die Oberflächenspannung definiert?

Die große Anzahl Meßmethoden gestattet eine Prüfung der Frage, wie eindeutig sich die Oberflächenspannung feststellen läßt. In der nachfolgenden Tabelle sind als Beispiel eine Reihe von Bestimmungen der Oberflächenspannung des reinen Wassers bei 18°, zum Teil nach einer Zusammenstellung von Kalähne[9]), vereinigt.

---

[1]) Phil. Mag. (5) **48**, 321 (1899).
[2]) Arch. d. scienc. phys. et nat. (4) **11**, 225 (1901) u. **15**, 132 (1903).
[3]) Wied. Ann. **47**, 399 (1892).
[4]) Drud. Ann. **16**, 61 (1905).
[5]) Bericht. d. Wien. Akad. d. Wissensch. **100**, IIa 245 u. 493 (1891).
[6]) Bericht. d. Wien. Akad. d. Wissensch. **108**, IIa, 516 (1899).
[7]) Americ. Journ. of Scienc. **18**, 514 (1896).
[8]) Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, 129 (1902).
[9]) Drud. Ann. **7**, 467 (1902).

Digitized by Google

Tabelle 1.

Methode	σ	Beobachter
Schwingende Strahlen	73	Rayleigh [1])
„ „	73,8	Pedersen [2])
Schwingende Tropfen	73	Lenard [3])
Kapillarwellen	74,0	Rayleigh [4])
„	73,3	Dorsey [5])
„	76	Grunmach [6])
„	73,8	Kalähne [7])
„	75,7	Löwenfeld [8])
Gekrümmte Oberfläche	73,5	Lohnstein [9])
Luftblasen	75	Quincke [10]) [berech. n. Worthington [11])]
„	71,7	Sieg [12])
Steighöhe	73,1	Volkmann [13])
„	73	Domke [14])
Steighöhe u. Meniskuskrümmung	71,9	Magie [15])
Steighöhe und Druck	73,9	Sentis [16])
Adhäsionsring aus Platin	76,8	Timberg [17])
„ „ Kupfer	76,8	Weinberg [18])
Adhäsionsplatte aus Platin	73,1	Hall [19])
Blasendruck	75,2	Cantor [20])
„	76,3	Forch [21])

[1]) Proc. Roy. Soc. **29**, 71 (1879) u. Worthington Phil. Mag. (5) **20**. 51 (1885).
[2]) loc. cit. S. 15.
[3]) loc. cit. S. 16.
[4]) Phil. Mag. (5) **30**, 386 (1890).
[5]) loc. cit. S. 17.
[6]) Wiss. Abh. d. k. Norm.-Aich.-Komm. **3**, 191 (1902).
[7]) loc. cit. S. 26.
[8]) loc. cit. S. 17.
[9]) Wied. Ann. **53**, 1062 (1894).
[10]) Pogg. Ann. **139**, 1 (1870).
[11]) Phil. Mag. (5) **20**, 51 (1885).
[12]) Dissertation, Berlin 1887.
[13]) Wied. Ann. **66**, 164 (1898).
[14]) Wiss. Abh. d. k. Norm.-Aich.-Komm. **3**, 38 (1902).
[15]) loc. cit. S. 23.
[16]) Journ. d. Phys. (2) **6**, 571 (1887).
[17]) loc. cit. S. 24.
[18]) loc. cit. S. 25.
[19]) loc. cit. S. 25.
[20]) loc. cit. S. 26.
[21]) Drud. Ann. **17**, 744 (1905).

Digitized by Google

Man sieht, die verschiedenen Methoden führen zu demselben, für die betreffende Flüssigkeit charakteristischen Wert der Oberflächenspannung. Die Genauigkeit der Übereinstimmung ist aber nicht sehr groß, da die am weitesten auseinanderliegenden Werte bis zu 8 % voneinander abweichen.

Da Methoden mit und ohne Benetzung sich in ihrem Ergebnis nicht wesentlich unterscheiden, wird man nicht geneigt sein, der Unsicherheit bezüglich des Randwinkels die Schuld für die Abweichungen zu geben. Eher dürfte die nicht ausreichende chemische Definition der untersuchten Systeme die Ursache sein, wodurch, wie man später sehen wird, der „ideale" Wert der Oberflächenspannung, d. h. der Wert, den die reine Flüssigkeit gegen ihren eignen Dampf bei der betreffenden Temperatur zeigen würde, sowohl verkleinert wie vergrößert werden kann. Einmal ist die Oberflächenspannung, zumal wenn sie groß ist, wie beim Wasser oder Quecksilber, äußerst empfindlich gegen die Verunreinigung durch fettartige Stoffe, die sie gleich merklich erniedrigen (siehe S. 49). Andererseits scheint der Wert der Spannung, den man an einer frischen Oberfläche gegen Luft mißt, beträchtlich größer zu sein als der Wert, den man im Vakuum finden würde (siehe S. 85). Manche zu kleine oder zu große Werte lassen sich so erklären.

Es bleiben aber doch gewisse Widersprüche zwischen sehr sorgfältigen Beobachtern ungehoben. So fand Volkmann in einer Folge von äußerst präzisen Untersuchungen für Wasser einen Wert von 73,1 bei 18° nach der Steighöhenmethode, Domke erhielt bei ähnlicher Arbeitsweise einen Wert von 73,0 bei 18,2°, und in guter Übereinstimmung mit diesen stehen die Werte von Dorsey, Lohnstein, Hall u. a. Mit kaum minder großer Sorgfalt sind die Versuche von Grunmach und Löwenfeld nach der Kapillarwellenmethode ausgeführt; sie ergeben aber Werte von 75—76 bei derselben Temperatur. Man könnte diese Werte, da sie an frischen Oberflächen gegen Luft erhalten wurden, nach dem eben Gesagten für zu groß ansehen. Aber die Ergebnisse anderer Methoden, die vielleicht nicht diesem Einwurf ausgesetzt sind, führen gleichfalls zu einem höheren Werte (Cantor, Forch)[1]).

Im Folgenden ist deshalb mit einiger Willkür für Wasser ein Wert von 75,0 dyn/cm bei 20° angenommen; hat man es nur mit Steighöhenmessungen zu tun, so dürfte es richtiger sein, den Wert

[1]) Vielleicht brächte eine Messung nach der Kapillarwellenmethode im Vakuum einige Aufklärung über die Abweichung.

Digitized by Google

von Volkmann (72,65 bei 20°) zu benutzen. Als Temperaturkoeffizient wurde ein Wert von $\gamma = 0{,}002$ zu den Umrechnungen verwandt. (Siehe S. 34.)

Wenn im Nachfolgenden von der Oberflächenspannung reiner Stoffe gesprochen wird, so ist damit die „ideale" Oberflächenspannung gemeint. Da diese nicht in allen Fällen bekannt ist, wird an ihrer Stelle die Oberflächenspannung gegen Luft benutzt und dabei vorausgesetzt, daß sie sich nur wenig von der „idealen" unterscheidet. Es sei vorweggenommen, daß von den später zitierten σ-Messungen sich die von Schiff, von Eötvös, von Ramsay und Shields und von Knipp auf eine Grenzfläche Flüssigkeit-Dampf beziehen.

Die Oberflächenspannung reiner Flüssigkeiten.

Es ist die Oberflächenspannung von einer sehr großen Anzahl reiner Flüssigkeiten gemessen worden; die Werte liegen zwischen einigen Zehntel und einigen Tausend dyn/cm. Man gewinnt leicht einen Überblick, wenn man sich erinnert, daß im kritischen Punkt die Oberflächenspannung null werden muß. Daher haben Flüssigkeiten, die man nur in der Nähe dieses Punktes kennt, wie z. B. die verflüssigten Gase, eine sehr kleine Oberflächenspannung, solche, die sehr weit von ihrem kritischen Punkt entfernt sind, wie die geschmolzenen Metalle, eine sehr große.

Eine Reihe der aufgeführten Methoden läßt sich auch unter extremen Bedingungen verwenden; für Messungen bei hohen Temperaturen (bei geschmolzenen Metallen, Salzen u. dergl.) empfiehlt sich vor allem die Messung der Tropfenkrümmung [Quincke[1]), Siedentopf[2])]; bequemer, wenn auch wenig zuverlässig, ist die Bestimmung des Tropfengewichts, mit deren Hilfe Quincke[3]) gleichfalls die Oberflächenspannung vieler geschmolzenen Stoffe gemessen hat. Baly und Donnan[4]), ferner Verschaffelt[5]) haben die Steighöhenmethode benutzt, während Grunmach[6]) die Kapillarwellenmethode sowohl für geschmolzene Metalle wie für verdichtete Gase angewandt hat. Bei dieser kann man noch die Zeit der

---

[1]) Pogg. Ann. **138**, 141 (1869), hier aber das Bedenken der Deformation Gradenwitz loc. cit. S. 21.

[2]) Wied. Ann. **61**, 235 (1897).

[3]) Pogg. Ann. **135**, 62 (1868).

[4]) Journ. Chem. Soc. **81**, 907 (1902).

[5]) Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. **4**, 74 u. 94 (1895/96); zit. nach Beibl. **20**, 343 (1896) u. **21**, 16 (1897).

[6]) Drud. Ann. **3**, 660 (1900), **4**, 367 (1901) u. **22**, 107 (1907).

Digitized by Google

Messung erheblich dadurch verkürzen, daß man die Wellenlängen nicht unmittelbar mikroskopierend abzählt, sondern die Kräuselungen photographiert und dann erst ausmißt.

Die nachfolgenden Tabellen geben einen Überblick über die σ-Werte der wichtigsten Stoffe; sie sind zum Teil nicht sehr zuverlässig bekannt, wohl aber in der Größenordnung durchaus sicher.

Tabelle 2.

Oberflächenspannung verflüssigter Gase, der Halogene usw.

Stoff	t	σ	Beobachter
Wasserstoff	— 252°	2	Dewar [1])
Stickstoff	— 195,9°	8,3	Grunmach [2]), Baly u. Donnan [3])
Sauerstoff	— 182,7°	13	„ „ „
Argon	— 186,1°	11	Baly u. Donnan [3])
Fluor	— 187°	14	Moissan u. Dewar [4])
Chlor	— 72°	33,6	Grunmach [5])
Brom	+ 20°	38,0	Ramsay u. Aston [6])
Phosphor	+ 78,3°	43,1	„ „
Schwefel	+ 160°	ca. 60	Zickendraht [7]), Quincke [8])
Selen	+ 217°	71	„ „
Wasserstoffperoxyd	+ 9,6°	34,7	Spring [9])
Kohlenoxyd	— 190°	11	Baly u. Donnan [3])
Kohlendioxyd	+ 15,2°	1,8	Verschaffelt [10])
Ammoniak	— 29°	41,8	Grunmach [5])
Stickoxydul	— 89,3°	26	Grunmach [11])
Schwefeldioxyd	— 25°	33,5	Grunmach [5])
Schwefeltrioxyd	+ 20°	30	Schenck [12])

[1]) Proc. Roy. Soc. **68**, 360 (1901).
[2]) Drud. Ann. **22**, 107 (1907).
[3]) loc. cit. S. 29.
[4]) C. R. **125**, 505 (1897).
[5]) Drud. Ann. **4**, 367 (1901).
[6]) Journ. Chem. Soc. **65**, 173 (1894).
[7]) Drud. Ann. **21**, 141 (1906).
[8]) Pogg. Ann. **135**, 621 (1868).
[9]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **8**, 424 (1895).
[10]) Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. **4**, 74 (1895 96); zit. nach Beibl. **20**, 343 (1896).
[11]) Drud. Ann. **15**, 401 (1904).
[12]) Lieb. Ann. **316**, 1 (1901).

Digitized by Google

Tabelle 3.

Oberflächenspannung von Metallen.

Stoff	t	σ	Beobachter
Natrium (gegen CO_2)	90°	520	Quincke [1])
Kalium „ „	58°	360	„
Kupfer „ „	1080°	ca. 1000	Herzfeld [2])
Silber	1960°	750	Gradenwitz [3])
Gold	1070°	612	Heydweiller [4])
Kadmium	365°	810	Siedentopf [5])
Quecksilber (im Vakuum)	15°	436	Stöckle [6])
Zinn	277°	610	Siedentopf [5])
Blei	389°	500	„
Antimon (gegen CO_2)	432°	240	Quincke [1])
Wismut	346°	420	Siedentopf [5])
Eisen	1200°	ca. 1000	Quincke [1])
Platin	1770°	ca. 1500—2000	„

Tabelle 4.

Oberflächenspannung geschmolzener Salze [7]).

Stoff	t	σ	Beobachter
NaCl	820°	120	Traube [8])
KCl	790°	100	„
$CaCl_2$	780°	160	Motylewski [9])
$SrCl_2$	850°	170	„
$BaCl_2$	960°	180	„
NaBr	770°	110	Traube [7])
KBr	750°	94	„
KJ	700°	86	„
$NaNO_3$	339°	106	Bottomley [10])
KNO_3	338°	110	„
KCNS	160°	110	Traube [7])
Na_2SO_4	880°	187	„
Na_2CO_3	850°	213	„
K_2CO_3	880°	170	„

[1]) Pogg. Ann. **135**, 621 (1868).

[2]) Wied. Ann. **62**, 450 (1897) siehe aber [3]).

[3]) Gradenwitz, Wied. Ann. **67**, 467 (1899).

[4]) Wied. Ann. **62**, 694 (1897).

[5]) Wied. Ann. **61**, 235 (1897); Grunmach (Drud. Ann. **3**, 660, 1900) findet einen viel kleineren Wert für Zinn von etwa 350.

[6]) Wied. Ann. **66**, 499 (1898).

[7]) Quincke [Pogg. Ann. **138**, 141 (1869)] hat gleichfalls eine große Reihe Messungen dieser Art angestellt.

[8]) Berl. Ber. **24**, 3074 (1891).

[9]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **38**, 410 (1903); dort noch eine große Anzahl Schwermetallsalze und Salze mehrwertiger Säuren, die im allgemeinen Werte um 200 haben, von Halogensalzen abgesehen, deren σ kleiner sind.

[10]) Journ. Chem. Soc. **83**, 1421 (1903).

Digitized by Google

Tabelle 5.

Oberflächenspannung organischer Verbindungen.

Stoff	t	σ	Beobachter
Hexan	20°	17,4	Dutoit u. Friderich [1])
Paraffin	54°	30	Quincke [2])
Benzol	20°	28,8	Volkmann [3])
Toluol	„	28,2	„
Methylalkohol	„	23,0	Ramsay u. Shields [4])
Äthylalkohol	„	22,0	„ „
n-Propylalkohol	„	28,6	„ „
Isobutylalkohol	„	22,5	„ „
Isoamylalkohol	„	23,5	„ „
Äthyläther	„	16,5	„ „
Glykol	„	46,1	„ „
Glyzerin	ca. 18°	65–	Cantor [5])
Azeton	20°	23	Ramsay u. Shields [4])
Ameisensäure	„	37,1	„ „
Essigsäure	„	23,5	„ „
Propionsäure	„	26,2	„ „
n-Buttersäure	„	26,3	„ „
Anilin	„	43,8	Volkmann [3])
Pyridin	„	38,0	Ramsay u. Shields [4])
Nitrobenzol	„	41,8	„ „
Chloroform	„	26	Magie [6])
Tetrachlorkohlenstoff	„	25,7	Ramsay u. Shields [4])
Schwefelkohlenstoff	„	33,5	„ „

Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur.

Da, wie schon gesagt, die Oberflächenspannung beim kritischen Punkt null wird, ist zu erwarten, daß sie mit steigender Temperatur abnimmt. Dies ist auch allgemein der Fall. Die Änderung des σ mit der Temperatur ist nicht stark; sie läßt sich in weiten Bereichen durch eine lineare Gleichung der Form

$$\sigma_t = \sigma_0 (1 - \gamma t)$$

[1]) Arch. d. scienc. phys. et nat. (4) **9**, 105 (1900).
[2]) Pogg. Ann. **138**, 141 (1869).
[3]) Wied. Ann. **56**, 457 (1895).
[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **12**, 433 (1893).
[5]) Wied. Ann. **47**, 399 (1892).
[6]) loc. cit. S. 23.

Digitized by Google

darstellen (siehe Fig. 8). Als σ_0 wählt man zweckmäßig die Oberflächenspannung bei der Schmelztemperatur. γ ist im allgemeinen nicht groß; es liegt für Flüssigkeiten, wie Wasser, Alkohole usw. bei ca. 0,003, für geschmolzene Metalle bei ca. 0,0003. Eine Zusammenstellung einiger γ-Werte befindet sich in Tabelle 6.

Vergleicht man zunächst die γ-Werte mit den σ_0-Werten für verschiedene Flüssigkeiten, so läßt sich als Regel aussprechen: der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit ist im allgemeinen um so größer, je kleiner die Oberflächenspannung ist.

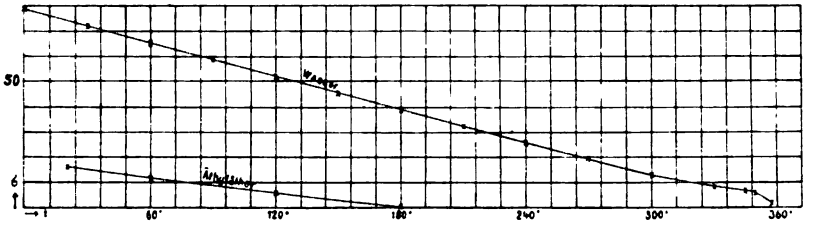


Fig. 8[1]).

Sucht man nach Beziehungen zu anderen Eigenschaften der Flüssigkeiten, so ist ein Parallelismus zwischen den γ-Werten und den mittleren kubischen Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeiten unverkennbar. Die Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung sind den Ausdehnungskoeffizienten symbat[2]). In der nachfolgenden Tabelle finden sich neben den Werten für σ_0 noch die γ- und $\varkappa$-Werte; während letztere den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen wurden, sind die Autoren, aus deren Angaben die σ_0- und γ-Werte zum Teil neu berechnet wurden, mitangeführt. Die fünfte Reihe enthält die Quotienten $\frac{\gamma}{\varkappa}$.

Tabelle 6.

Stoff	σ_0	γ	$\varkappa$	$\frac{\gamma}{\varkappa}$	Beobachter
Stickstoff	12,1	0,018	0,00558	3,2	Baly u. Donnan[3])
Argon	11,7	0,013	0,00491	2,6	„
Kohlenoxyd	13,5	0,013	0,00454	2,9	„

[1]) Die Werte für Wasser nach Knipp (loc. cit. S. 25), die für Äther nach Ramsay und Shields (loc. cit. S. 32).

[2]) Siehe bezüglich der Begriffe symbat und antibat Luther, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 99 (1906).

[3]) loc. cit. S. 29.

Digitized by Google

Stoff	σ_0	γ	$\varkappa$	$\frac{\gamma}{\varkappa}$	Beobachter
Kadmium	830	0,00042	0,000170	2,5	Siedentopf [1])
Quecksilber	450	0,00035	0,000181	1,9	„
Zinn	610	0,00027	0,000114	2,4	„
Blei	510	0,00029	0,000129	2,2	„
Wasser	78,1	0,0020 [2])			
Benzol	29,4	0,0035	0,00139	2,5	Renard u. Guye [3])
Äthylalkohol	34,3 [6])	0,0027	0,00124	2,2	Ramsay u. Shields [4])
Phenol	40,6	0,0029	0,00089	3,3	Feustel [5])
Essigsäure	28,9	0,0038	0,00116	3,3	„
Anilin	45,0	0,0025	0,00092	2,7	Renard u. Guye [3])
Nitrobenzol	48,2	0,0028	0,00089	3,1	Feustel [5])
Schwefelkohlenstoff	54,6 [6])	0,0029	0,00121	2,0	Ramsay u. Shields [4])

Man gewinnt also den Eindruck, als ob sich die Oberflächenspannung nur insofern mit der Temperatur ändere, als sich die Dichte mit ihr ändert; ist dies der Fall, so ergibt sich daraus, daß die anderen Größen, die in den Ausdrücken für σ vorkommen (Steighöhe, Wellenlänge usw.) als unabhängig von der Temperatur angesehen werden dürfen.

Es ist bemerkenswert, daß sich dies aus der Laplaceschen Theorie folgern läßt; Laplace [7]) selbst hat dies schon betont, Cantor [8]) hat die Frage eingehender erörtert. Nach der Binnendruckstheorie ist

$$\sigma = 2\pi\varrho^2 \int_0^\infty z\,\psi(z)\,dz.$$

Differentiiert man nach der Temperatur, so hat man rechts nur die Differentialquotienten $\frac{d\varrho}{dt}$ und $\frac{dz}{dt}$, da die Funktion $\psi(z)$ als temperaturunabhängig betrachtet wird. Nun ist aber $\frac{d\varrho}{dt} = -\varkappa\cdot\varrho$; $\frac{dz}{dt}$, die Abhängigkeit der molekularen Wirkungssphäre von der Temperatur,

[1]) loc. cit. S. 29.

[2]) Nach Volkmann [Wied. Ann. **56**, 483 (1895)] und Forch [Drud. Ann. **17**, 749 (1905)].

[3]) Journ. d. chim. phys. **5**, 81 (1907).

[4]) loc. cit. S. 32.

[5]) loc. cit. S. 26. Diese Angaben wurden benutzt, weil sie eine größere Zahl von Punkten in dem Temperaturbereich enthalten, für den das $\varkappa$ gilt.

[6]) Weite Extrapolation auf — 112° bez. — 113° [Ladenburg u. Krügel, Berl. Ber. **32**, 1818 (1899), bez. Holborn u. Wien, Wied. Ann. **59**, 226 (1896)].

[7]) Oeuvres Bd. IV S. 505—506.

[8]) loc. cit. S. 26.

Digitized by Google

ist proportional dem linearen Ausdehnungskoeffizienten ν, der gleich $\frac{\varkappa}{3}$ ist. Die ganze Temperaturabhängigkeit der rechten Seite läßt sich also auf die Änderung der Dichte mit der Temperatur zurückführen.

Eine Differentiation obiger Gleichung nach t und einige einfache Umgestaltungen ergeben die zuerst von Cantor aufgestellte Beziehung $\gamma = 2{,}33\,\varkappa$.

Tabelle 6 zeigt, daß $\frac{\gamma}{\varkappa}$ tatsächlich nicht nur annähernd konstant ist, sondern auch nicht allzuweit von 2,33 abliegt. Die wichtigste Vernachlässigung bei dieser Betrachtung dürfte die sein, daß streng genommen die möglicherweise abweichenden Ausdehnungskoeffizienten der Oberflächenschicht berücksichtigt werden müßten. Ferner gefährden oft chemische Eigentümlichkeiten die Gültigkeit dieser Regel; das Wasser ist z. B., wie häufig, eine Ausnahme insofern, als sich der charakteristische Gang des $\varkappa$ nicht in dem γ widerspiegelt (siehe Fig. 8) [1]).

Verfolgt man die Änderung des σ über den Schmelzpunkt hinaus, so entspricht es dem geforderten Verhalten, daß die Eigenschaften unterkühlter Flüssigkeiten sich nach denselben Gesetzen mit der Temperatur ändern, denen die betreffenden Eigenschaften oberhalb des Schmelzpunktes gehorchen. Die Gleichung

$$\sigma_t = \sigma_0 (1 - \gamma\, t)$$

gilt also auch unterhalb des Schmelzpunktes, was für Wasser (bis -8^0) von Humphreys und Mohler [2]), für eine Reihe organischer Flüssigkeiten von Hock [3]) und Feustel [4]) nachgewiesen wurde.

Aus der gradlinigen Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur kann man auf die kritische Temperatur der Flüssigkeiten extrapolieren, in der ja $\sigma_t = 0$ ist. Die so gefundenen Werte für die kritische Temperatur weichen aber meist ziemlich merklich von den beobachteten ab. Dies liegt daran, daß sich die gradlinige Abhängigkeit des σ von dem t nicht bis zum kritischen Punkt fortsetzt, sondern daß vielmehr bei höheren Temperaturen die Abnahme des σ eine meist langsamere ist, als es der

[1]) Es wäre aber nicht ganz ohne Interesse das γ für Wasser zwischen 0 und 5° genauer zu untersuchen; nach Möller (Drud. Ann. **25**, 735, 1908) ist die Temperaturabhängigkeit einer Elektrolytlösung nicht ganz regelmäßig.

[2]) Phys. Rev. **2**, 387 (1895).

[3]) loc. cit. S. 26.

[4]) loc. cit. S. 26.

Digitized by Google

gradlinigen Temperaturfunktion entspricht [1]). Die gradlinig weiter verfolgte σ-t-Kurve schneidet also die t-Achse einige Grade unterhalb der kritischen Temperatur.

Deshalb kann man nicht ohne weiteres die Temperaturfunktion vereinfachen, indem man die Temperaturen vom kritischen Punkt und der Oberflächenspannung 0 aus zählt. Man muß vielmehr eine korrigierte kritische Temperatur benutzen, also von der von dem gewöhnlichen kritischen Punkt T_k aus gezählten Temperatur $T_k - T$ einen bestimmten Betrag δ (gleich etwa 6^0) subtrahieren. Die Temperaturfunktion nimmt dann die Form

$$\sigma_{T_k - T} = \gamma_{T_k - T} (T_k - T - \delta)$$

an.

Man gelangt nun zu einer bemerkenswerten, von Eötvös [2]) und Ramsay und Shields [3]) aufgedeckten kolligativen Eigenschaft der Flüssigkeiten, wenn man in dieser Gleichung nicht die Oberflächenspannungen, also die für die Flächeneinheit gerechneten Oberflächenenergien, sondern die molaren Oberflächenenergien miteinander vergleicht. Letztere ist definiert als das Produkt aus der Oberflächenspannung in diejenige Oberfläche, welche eine (etwa nach den Gasgesetzen oder den Verbindungsgewichten bestimmte) molare Menge des Stoffes, als Flüssigkeitskugel gedacht, entwickelt. Ist M das Molargewicht, ϱ die Dichte, so ergibt sich die molare Oberfläche, wie leicht einzusehen ist, proportional $\left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3}$.

In der Ramsay-Shieldsschen Gleichung

$$\sigma \cdot \left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3} = k (T_k - T - \delta)$$

ist k weitgehend von der Natur der Flüssigkeit unabhängig und hat einen Wert von etwa 2,1.

Dies ist einer der wenigen kolligativen Zusammenhänge, die von den Gasgleichungen unabhängig sind. Wichtig ist, daß die so den Molarzustand einer Flüssigkeit kennzeichnende Größe M der aus dem Gaszustand berechneten bei allen sog. normalen Flüssigkeiten gleich ist.

Zu diesen normalen Flüssigkeiten gehören vor allem eine beträchtliche Anzahl organischer Stoffe, kondensierter Gase usw., was die folgende Tabelle erkennen läßt.

---

[1]) Der Maßstab der Fig. 8 läßt nicht erkennen, daß dies auch für Äther z. B. gilt.

[2]) Wied. Ann. 27, 448 (1886).

[3]) loc. cit. S. 32.

Digitized by Google

Tabelle 7.

Stoff	k	Beobachter
Stickstoff	2,00	Baly u. Donnan[1])
Sauerstoff	1,92	„ „
Argon	2,02	„ „
Kohlenoxyd	2,00	„ „
Siliciumtetrachlorid	2,03	Ramsay u. Shields[2])
Sulfurylchlorid	2,16	„ „
Benzol	2,10	„ „
Äthyläther	2,17	„ „
Anilin	2,05	„ „
Pyridin	2,23	„ „
Nitrobenzol	2,23	„ „
Tetrachlorkohlenstoff	2,11	„ „
Schwefelkohlenstoff	2,02	„ „

Sehr viel kleinere k-Werte haben Wasser, die Alkohole [3]), Fettsäuren [3]), flüssiges Chlor [4]), geschmolzene Salze [5]) und Metalle [6]), sodaß man bei ihnen statt des normalen Molekulargewichts ein mehrfaches einsetzen muß. Wie weit man aus diesen Abweichungen auf die Assoziation der Flüssigkeiten schließen kann, und wie die so berechnete mit der nach andern Methoden gefundenen übereinstimmt, ist hier nicht zu erörtern.

Wohl aber mag kurz die Abhängigkeit des σ von der Temperatur vom Standpunkt der van der Waalsschen Theorie betrachtet werden. van der Waals gelangte auf Grund seiner Kapillartheorie (siehe S. 13) für Temperaturen, die nur wenig weit vom kritischen Punkt entfernt sind, zu einer Formel

$$\sigma = A\left(\frac{T_k - T}{T_k}\right)^{3/2}$$

in der A eine von der Temperatur unabhängige Größe, T_k die kritische Temperatur ist. Diese Gleichung enthält ein Ergebnis, das nicht mit der bei tieferen Temperaturen gefundenen gradlinigen Abhängigkeit des σ von der Temperatur übereinstimmt: es ist für $T = T_k$ nicht nur $\sigma = 0$ sondern auch $\frac{d\sigma}{dT} = 0$, d. h. die σ — T-

[1]) loc. cit. S. 29.
[2]) loc. cit. S. 32.
[3]) Ramsay u. Shields, loc. cit. S. 32.
[4]) Grunmach, Drud. Ann. 4, 367 (1901).
[5]) Bottomley, loc. cit. S. 31.
[6]) Siedentopf, loc. cit. S. 29.

Digitized by Google

Kurve schneidet beim kritischen Punkt nicht die T-Achse, sondern berührt sie. Wie schon S. 35 erwähnt wurde, entspricht dies durchaus der Erfahrung: in der Nähe des kritischen Punktes gilt die gradlinige Temperaturabhängigkeit nicht mehr, das σ nähert sich langsamer, asymptotisch der T-Achse [1]).

Zahlenmäßig stimmt die Formel nicht völlig mit der Erfahrung überein, aber eine Gleichung der Form

$$\sigma = A\,(T_k - T)^{\xi},$$

in der ξ etwa gleich 1,23 ist, und das A nicht mit dem A der theoretischen Formel identisch ist, wird den Beobachtungen weitgehend gerecht [2]); das ξ scheint für alle Flüssigkeiten den gleichen Wert zu haben, während das A von einer zur andern sich ändert. Von diesem Gesichtspunkte aus gewinnt das Korrekturglied δ in der Ramsay-Shieldsschen Formel etwas Willkürliches: denn grade die Abweichung vom gradlinigen Verlauf in der Nähe des kritischen Punktes erscheint jetzt besonders kennzeichnend.

Auch die Regel von Eötvös und Ramsay und Shields läßt sich als eine Folgerung aus der Theorie der übereinstimmenden Zustände ableiten, und Eötvös ist selbst auf diesem theoretischen Wege zu dieser Gesetzmäßigkeit gelangt. Bezüglich der ziemlich umständlichen Entwicklungen mag auf die Originalabhandlung hingewiesen werden.

Außer der Oberflächenspannung gibt es noch eine Reihe anderer Größen, die im kritischen Punkte null oder sehr klein werden, und für die man daher einen Parallelismus mit dem σ vermuten möchte. Da ist zunächst die Verdampfungswärme. Stefan [3]) hat auf Grund der Laplaceschen Betrachtungsweise die zur Herstellung einer molekularen Oberfläche nötige Arbeit mit der molekularen Verdampfungswärme verknüpft, und es ist tatsächlich eine Symbasie der Verdampfungswärme einer Flüssigkeit mit ihrer Oberflächenspannung unverkennbar.

Die Dielektrizitätskonstante und Verdampfungswärme hat Obach [4]) in Beziehung zu einander gesetzt. Sie hängt

---

[1]) Auf Grund der Laplaceschen Theorie gelangt man nicht zu einer derartigen Abhängigkeit; dies ist ein wesentlicher Vorzug der van der Waalsschen Theorie; siehe van der Waals, Thermodynamik I S. 218.

[2]) Geprüft hat sie van der Waals, Zeitsch. f. phys. Chem. **13**, 716 (1894), ferner auch Verschaffelt, loc. cit. S. 29 u. a.

[3]) Wied. Ann. **29**, 655 (1886), siehe auch Brandt, Drud. Ann. **10**, 783 (1902).

[4]) Phil. Mag. (5), **32**, 113 (1891).

Digitized by Google

somit indirekt auch mit der Oberflächenspannung zusammen: ein Parallelismus, der aber nur sehr grob ist [1]).

Es lassen sich ferner eine Reihe thermodynamischer Beziehungen für die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur ableiten. Zunächst die schon S. 4 erwähnte, daß die Oberflächenenergie nur ein Teil der Energie ist, die bei der Herstellung einer neuen Oberfläche aufgewandt wird. Man hat eine Flüssigkeitslamelle mit der Oberfläche ω, der Spannung σ und der absoluten Temperatur T; vergrößert man die Oberfläche um $d\omega$, so wird dabei die Arbeit $-\sigma d\omega$ [2]) geleistet. Bei einer um dT höheren Temperatur hat die Spannung den Wert $\sigma - \frac{d\sigma}{dT} dT$ und es wird die Arbeit $-\left(\sigma - \frac{d\sigma}{dT} dT\right) d\omega$ geleistet. Es besteht also ein Unterschied in den Arbeiten von $\frac{d\sigma}{dT} dT d\omega$; der Carnotsche Satz fordert, daß dann auch ein Wärmeaustausch statt hat. Denn wäre dies nicht der Fall, so müßte der Arbeitsunterschied, also auch das $\frac{d\sigma}{dT}$, gleich null sein.

Man muß also annehmen, daß die mechanische Arbeit, die bei der Oberflächenvergrößerung aufgewandt wird, nicht die ganze Energieänderung darstellt, sondern es muß noch ein Glied hinzutreten, das man zunächst als eine Wärmetönung ansprechen wird. Man wird sie gleich $q_\omega d\omega$ setzen, wo q_ω die Wärmetönung ist, die bei der Vergrößerung der Oberfläche um die Flächeneinheit auftritt. Es fragt sich jetzt, welches Vorzeichen hat diese Wärmetönung, also das q_ω?

Die dem System, der Flüssigkeit mit der Spannung σ, der Oberfläche ω, der spezifischen Wärme s und der Temperatur T, zugeführte Wärmemenge, welche die durch die Dehnung bewirkte Abkühlung kompensiert, ist

$$-dq = -s\,dT - q_\omega\,d\omega.$$

Also die Entropieänderung

$$d\eta = \frac{s}{T} dT + \frac{q_\omega}{T} d\omega \qquad (1)$$

---

[1]) Siehe Hesehus (Phys. Zeitschr. **2**, 750, 1900—1901).

[2]) Es wird im Folgenden stets die Energie, Arbeit und Wärme, die einem System von außen zugeführt wird, negativ, die Energie, Arbeit und Wärme, die von einem System abgeführt wird, positiv gerechnet. Das entspricht der Bezeichnungsweise, die Haber in seiner „Thermodynamik der Gase" verwendet.

Digitized by Google

Die Energieänderung ist

$$-du = -\sigma d\omega - s dT - q_\omega d\omega$$
$$= -(\sigma + q_\omega) d\omega - s dT \qquad (2)$$

Nach dem zweiten Hauptsatz sind dann die Änderungen der Entropie und der Energie vollständige Differentiale, vorausgesetzt, daß die betrachteten Vorgänge wirklich umkehrbar sind und die in Betracht kommenden Energie- und Wärmeänderungen durchaus berücksichtigt sind. Es folgt nach einem bekannten Satz der Differentialrechnung aus Gleichung (1)

$$\frac{1}{T}\frac{\partial s}{\partial \omega} = \frac{1}{T}\frac{\partial q_\omega}{\partial T} - \frac{q_\omega}{T^2} \quad \text{oder}$$

$$\frac{\partial s}{\partial \omega} - \frac{\partial q_\omega}{\partial T} = -\frac{q_\omega}{T} \qquad (3)$$

und aus Gleichung (2)

$$\frac{d\sigma}{dT} + \frac{\partial q_\omega}{\partial T} = \frac{\partial s}{\partial \omega} \quad \text{oder}$$

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{\partial s}{\partial \omega} - \frac{\partial q_\omega}{\partial T} \qquad (4)$$

Setzt man (3) in (4) ein, so ergibt sich

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{q_\omega}{T} \quad \text{bezw.} \quad q_\omega = -T\frac{d\sigma}{dT} \qquad (5).$$

Führt man (5) in (1) ein, so hat man für einen isothermen Prozeß

$$\left(\frac{d\eta}{d\omega}\right)_T = -\frac{d\sigma}{dT} \qquad (6)$$

Da nun $\frac{d\sigma}{dT}$ ein negatives Vorzeichen hat, ist $\left(\frac{d\eta}{d\omega}\right)_T$ positiv, d. h. bei einem isothermen Prozeß wächst die Entropie mit der Oberflächenvergrößerung; es muß also Wärme zugeführt werden, um die konstante Temperatur zu erhalten, die Flüssigkeit kühlt sich bei der Oberflächenvergrößerung ab.

Noch eine weitere Folgerung läßt sich aus Gleichung (6) ziehen; im kritischen Punkt kann man nicht mehr von einer Änderung der Oberfläche sprechen, und es kann somit auch nicht von einer damit verbundenen Entropieänderung die Rede sein; es ist also $\left(\frac{d\eta}{d\omega}\right)_T = 0$, also auch $\frac{d\sigma}{dT} = 0$, eine Folgerung, die schon auf S. 37 besprochen wurde.

Solange man sich aber ziemlich entfernt vom kritischen Punkt befindet, ist ja die Oberflächenspannung in weitem Umfang gradlinig

Digitized by Google

von der Temperatur abhängig; in diesem Gebiet kann man $\frac{d\sigma}{dT} =$ konstant, $\frac{d^2\sigma}{dT^2} = 0$ setzen und daraus weiteres folgern. Differentiiert man (5) nach T, so erhält man

$$\frac{d^2\sigma}{dT^2} = -\frac{1}{T}\frac{\partial q_\omega}{\partial T} + \frac{q_\omega}{T^2};$$

setzt man Gleichung (3) rechts ein, so ergibt sich

$$\frac{d^2\sigma}{dT^2} = -\frac{1}{T}\frac{\partial s}{\partial \omega},$$

$$\text{also } \frac{\partial s}{\partial \omega} = -T\frac{d^2\sigma}{dT^2} = 0 \qquad (7)$$

Die spezifische Wärme ist also von der Oberflächengröße unabhängig; man braucht demgemäß keine besondere Wärmekapazität der Oberflächenschicht anzunehmen. Betrachtet man die Wärmeeigenschaften eines Systems als hervorgerufen durch die kinetischen Eigenschaften der Moleküle, so folgt hieraus, daß die Oberflächenenergie potentieller, nicht kinetischer Natur ist.

Setzt man für $\frac{\partial s}{\partial \omega}$ den Wert aus (4) ein, so erhält man

$$\frac{d(\sigma + q_w)}{dT} = -T\frac{d^2\sigma}{dT^2} = 0 \qquad (8)$$

Der Ausdruck $(\sigma + q_w)$, also die gesamte zur Erzeugung einer neuen Oberfläche nötige Energie ist von der Temperatur unabhängig.

Selbstverständlich gelten diese Folgerungen nur, solange $\frac{d^2\sigma}{dT^2} = 0$, solange die Oberflächenspannung gradlinig von der Temperatur abhängt. Dies ist nun, wie erwähnt, unweit des kritischen Punktes nicht der Fall. Dort muß man also mit der Möglichkeit einer besonderen spezifischen Wärme der Oberflächenschicht usw. rechnen.

Diese thermodynamischen Betrachtungen wurden zunächst von W. Thomson[1]) angestellt, dann nach verschiedenen Richtungen hin, zum Teil unabhängig voneinander, durch van der Waals[2]), Cantor[3]), Pellat[4]), Einstein[5]), Parks[6]) u. a. erweitert.

---

[1]) Phil. Mag. (4) **17**, 61 (1859).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, 657 (1894).
[3]) loc. cit. S. 26.
[4]) C. R. **118**, 1193 (1894).
[5]) Drud. Ann. **4**, 513 (1901).
[6]) Phil. Mag. (6) **4**, 240 (1902).

Digitized by Google

Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Druck, der Kompressibilität und verwandten Größen.

Es ist experimentell praktisch nichts über diese Abhängigkeit bekannt. Man muß bedenken, daß es sich nicht darum handelt, daß etwa ein indifferentes Gas über der Flüssigkeit komprimiert wird, sondern daß vielmehr die Flüssigkeit und ihr Dampfraum als Ganzes unter einen höheren Druck gesetzt werden. Nach der Gestalt des Laplaceschen Integrals für das σ (S. 7) wird man aber folgern dürfen, daß σ mit steigendem Druck P zunimmt, da vor allem die Dichte mit steigendem Druck wächst.

Diese Annahme wird durch die experimentelle Erfahrung gestützt, daß die Oberflächenspannungen verschiedener Flüssigkeiten ihren Kompressibilitäten antibat sind. Die nachfolgende Tabelle gibt ein Bild dieser Beziehung; in ihr ist der Kompressibilitätskoeffizient $\beta \cdot 10^6$ für den Druck von 1 Atmosphäre mit der Oberflächenspannung verglichen; die Temperatur ist 25° bis auf den Fall des Quecksilbers, Wassers und Glyzerins; beim ersteren ist sie 0°, bei den beiden letzteren 20°.

Tabelle 8.

Stoff	σ [1]	$\beta \cdot 10^6$
Quecksilber	440	3,83 [2]
Wasser	75	48 [3]
Benzol	28,3	92 [4]
Äthylalkohol	21,6	105 [4]
Äthyläther	15,9	190 [4]
Glyzerin	65	25 [5]
Azeton	23,3 [4]	121 [4]
Essigsäure	23,0	88 [4]
Anilin	43,2	46 [4]
Nitrobenzol	41,2	49 [4]
Chloroform	26,8 [4]	103 [4]
Schwefelkohlenstoff	32,7	90 [4]

Das Produkt $\sigma \cdot \beta \cdot 10^6$ ist zwar nicht konstant, aber von angenähert der gleichen Größenordnung. Neuerdings haben Richards und Mathews [6] eine Beziehung $\beta \cdot \sigma^{4/3} = \text{konst.}$ aufgestellt, die

[1] Meist nach Tabelle 6 berechnet.

[2] Richards, Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 171 (1908).

[3] Amagat, Ann. d. chim. et d. phys. (6) **29**, 68 u. 505 (1893).

[4] Ritzel, Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 319 (1907).

[5] Quincke, Wied. Ann. **19**, 401 (1883).

[6] Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 449 (1908).

Digitized by Google

OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

bei einer Reihe organischer Flüssigkeiten nicht unbefriedigend stimmt; allerdings ist der Bereich der Änderungen der berücksichtigten Werte von σ sehr klein (zwischen 20 und 40 dyn/cm).

Wie man sieht, ist der Zusammenhang ein ziemlich lockerer; besonders Wasser und die hydroxylhaltigen Stoffe, wie Glyzerin usw., weichen wieder stark ab, ein Zeichen, daß man gewisse chemische Gleichgewichte, die Assoziation usw. in der Flüssigkeitstheorie noch nicht hinreichend berücksichtigt.

Es ist daher unzweckmäßig, mehr als eine qualitative Ableitung dieser Beziehung zu geben. Hierzu eignet sich eine von Tammann[1]) vor allem benutzte Betrachtungsweise, nach der man die Wirkungen des äußeren Drucks ohne weiteres denen des inneren gleich setzt. Eine Flüssigkeit mit größerem Binnendruck K und somit größerer Oberflächenspannung hat danach Eigenschaften, als wenn sie von außen stark komprimiert würde.

Nun nimmt die Kompressibilität mit steigendem äußeren Druck ab; nach Tammann muß sie also auch mit steigendem Binnendruck abnehmen, d. h. sie muß von Flüssigkeit zu Flüssigkeit um so kleiner sein, je größer der Binnendruck, je größer also auch die Oberflächenspannung ist. So ergibt sich die Antibasie von Kompressibilität und Oberflächenspannung und ebenso die Zunahme der letzteren mit steigendem äußeren Druck.

Da nach Geffcken[2]) und Ritzel[3]) die Lösefähigkeit einer Flüssigkeit für schwerlösliche Stoffe, wie die indifferenten Gase usw., ihrer Kompressibilität durchaus parallel geht, ist es nicht verwunderlich, daß auch die Lösefähigkeit der Oberflächenspannung antibat ist, worauf Skirrow[4]) und Christoff[5]) aufmerksam gemacht haben.

Auf den Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Kompressibilität haben van der Waals[6]), Röntgen und Schneider[7]), Einstein[8]) u. a. hingewiesen.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 676 (1893); **13**, 174 u. 543 (1894); **14**, 163 u. 433 (1896); **16**, 91, 139 u. 659 (1895); **17**, 620 u. 725 (1895); **21**, 529 u. 537 (1895).

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **49**, 257 (1904).

[3]) loc. cit. S. 42.

[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **41**, 139 (1902).

[5]) Zeitschr. f. phys. Chem. **53**, 321 (1905) u. **55**, 622 (1906).

[6]) Over de continuiteit usw. S. 99.

[7]) Wied. Ann. **29**, 165 (1886).

[8]) loc. cit. S. 41.

Digitized by Google

Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der chemischen Zusammensetzung.

Will man zu Gesetzmäßigkeiten gelangen, die irgendeine Eigenschaft eines Stoffes mit seiner chemischen Zusammensetzung verknüpfen, so ist die zweckmäßige Definition der Eigenschaft vor allem wesentlich. Es ist schon davon die Rede gewesen, daß durch die Definition einer molekularen Oberflächenenergie für den Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung eine einfache, kolligative Gesetzmäßigkeit zu Tage tritt.

Wenn man die Oberflächenspannung selbst mit der chemischen Zusammensetzung der Flüssigkeiten in Beziehung setzen will, so muß man zunächst die Unsicherheit vermeiden, die durch die Veränderlichkeit des σ mit der Temperatur bedingt ist. Hierzu bieten sich verschiedene Wege: entweder man vergleicht die Flüssigkeiten bei übereinstimmenden Temperaturen, also bei solchen, die gleiche Bruchteile der kritischen sind; da die Siedepunkte ziemlich weitgehend solche übereinstimmende Temperaturen sind, kann man diese dazu wählen, wie es Schiff[1]) getan hat. Einstein[2]) hat dagegen jene Funktion benutzt, die nach Gleichung 8 (S. 41) von der Temperatur unabhängig ist, also $(\sigma + q_\omega)$ bezw. wenn man für q_ω den Wert aus Gleichung 5 (S. 40) setzt, $\left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right)$, und zwar benutzt er nicht diesen Ausdruck selbst, sondern ein Funktion desselben $(M \cdot v)\sqrt{\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}}$; hier bedeutet $M \cdot v$ das Molekularvolumen. Es wäre zu weitläufig, wollte man auf die physikalische Bedeutung dieser Größe näher eingehen.

Schiff verwendet zum Vergleich einen Ausdruck $N = \frac{\sigma}{M}$, wo M das Molekulargewicht ist. Das N ist offenbar der gehobenen Molekülzahl proportional, wächst ja doch das σ mit der gehobenen Flüssigkeitsmenge und entspricht deren Quotienten in das Molekulargewicht der gehobenen Molekülzahl. Es ergibt sich nun, daß die N beim Siedepunkt für organische Flüssigkeiten sich im allgemeinen additiv aus dem Gehalt an den zusammensetzenden Elementen (von gewissen konstitutiven Einflüssen abgesehen) berechnen lassen. Vergleicht man Stoffe mit gleichem N, so findet man, daß z. B. meist 1 C für 2 H, 1 O für 3 H, 1 Cl für 7 H usw. eintritt.

[1]) Lieb. Ann. **223**, 47 (1884) u. Mem. d. R. Acc. dei Lincei (3) **19**, 64 (1884).
[2]) loc. cit. S. 41.

Digitized by Google

So ergeben sich die Wasserstoffäquivalente y der organischen Flüssigkeiten. Das N ist nun keine ganz einfache Funktion der Wasserstoffäquivalente; trägt man die N als Ordinaten, die y als Abscissen auf, so erhält man eine ziemlich steil abfallende, gegen die y-Achse konvexe Kurve von logarithmischem Charakter. Will man also den N-Wert für einen Stoff vorausberechnen, so bestimmt man sein Wasserstoffäquivalent und liest dann aus der Kurve den entsprechenden N-Wert ab; Schiff hat auch einen analytischen Ausdruck für die N-y-Kurve mitgeteilt.

Wie weit sich tatsächlich das σ einer Flüssigkeit in dieser Weise vorausberechnen läßt, erkennt man aus. der nachfolgenden Tabelle. In ihr wurden die in dyn/cm umgerechneten Schiffschen σ-Werte benutzt[1]); um ein N von bequemer Größe zu erhalten, wurde $\frac{\sigma}{M}$ mit 100 multipliziert.

Tabelle 9.

Stoff	N (beob.)	N (berech.)	σ (beob.)	σ (berech.)
Hexan	15,8	15,7	13,6	13,5
Dekan	7,6	7,6	10,7	10,7
Benzol	26,8	26,5	20,9	20,7
Methylalkohol	58,7	58,7	18,7	18,8
Äthylalkohol	37,8	37,9	17,3	17,5
Azeton	33,0	33,1	19,1	19,2
Methylazetat	26,7	26,5	19,7	19,6
Äthylformiat	26,0	26,5	19,4	19,6
Chloroform	18,2	17,8	21,7	21,2
Tetrachlorkohlenstoff	13,1	12,8	20,8	19,6

Die konstitutiven Einflüsse sind vor allem beim Stickstoff sehr mannigfaltig: bei den primären Aminen wird der Stickstoff nicht mitgezählt, bei den sekundären und tertiären entspricht er 1 bezw. 2 Wasserstoffeinheiten, bei den Cyaniden 3; der Sauerstoff verlangt in den Fettsäuren 3 Wasserstoffäquivalente, ringförmig gebunden (Epichlorhydrin u. a.) keine usw.

Alles in allem hat man ein additives Verhalten mit ausgesprochen konstitutivem Einschlag, wie es ähnlich bei verwandten Eigenschaften der organischen Flüssigkeiten (Refraktion usw.) zu Tage tritt. Zu einem durchaus ähnlichen Ergebnis gelangt Einstein.

[1]) Es sind die Schiffschen Werte angeführt, trotzdem sie nach einer Kritik Volkmanns [Lieb. Ann. **228**, 96 (1885)] um mehrere Prozent fehlerhaft sind, da es hier nur darauf ankommt, die vorliegende Gesetzmäßigkeit zu beleuchten.

Digitized by Google

Was die anorganischen Flüssigkeiten betrifft, so sind die σ-Werte der einfachsten Verbindungen in H_2O, SO_2 usw. durchaus charakteristisch und lassen sich nicht leicht mit Eigenschaften der zusammensetzenden Elemente verknüpfen: eine Eigentümlichkeit die ja für die einfachsten Verbindungen allgemein gilt.

Bei den geschmolzenen Salzen ist aber eine additive Abhängigkeit von den zusammensetzenden Radikalen unverkennbar. Aus Tabelle 4 geht hervor, daß sich Sulfate und Karbonate durch große σ-Werte auszeichnen (dies gilt auch für andere Salze mehrbasischer Säuren); die Salze einbasischer Säuren zeigen viel kleinere Werte, und zwar ordnen sich die Halogene in der Folge $Cl > Br > J$. Würde man auf gleiche Temperatur beziehen, so wären die Werte für NO_3 und CNS noch kleiner, vorausgesetzt daß die Temperaturkoeffizienten des σ bei den verschiedenen Salzen nicht sehr wesentlich voneinander verschieden sind. Der Metallrest macht sich nicht ganz so stark geltend, wie der Säurerest. Meist sind die Werte für Na-Salze größer wie für K-Salze, noch größer sind sie für die Erdalkali-, Erd- und Schwermetallsalze.

Für die Oberflächenspannung der Elemente liegen zu wenig Angaben vor, als daß man bündige Schlüsse ziehen könnte. Es ist aber kaum zweifelhaft, daß sie sich parallel mit den kritischen Punkten bezw. Siedetemperaturen in eine periodische Beziehung ordnen würden. Der Umstand, daß nach Richards[1]) die Kompressibilitäten der Elemente eine solche Gesetzmäßigkeit zeigen, stützt die Annahme, wenn man sich der Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Kompressibilität (siehe S. 42) erinnert.

Oberflächenspannung und Dampfdruck.

Noch eine wichtige Beziehung muß erörtert werden, die zwischen der Oberflächenspannung und dem Dampfdruck kleiner Tropfen einer Flüssigkeit besteht. Daß ein solcher Zusammenhang vorhanden sein muß, wird klar, wenn man bedenkt, daß viele, zerstreute, kleine Tropfen kein stabiles System bilden können, sondern bestrebt sein müssen, ihre Oberfläche zu verkleinern, indem sie einen einzigen großen Tropfen erzeugen. Bei direkter Berührung würden sie zusammenfließen; berühren sie sich nicht, so muß man erwarten, daß der Ausgleich sich durch Verdampfung vollzieht. Experimentell ist wohlbekannt, daß, wenn man einen Flüssigkeitsbeschlag in einem Gefäß erzeugt, dieses dann evakuiert und abschmilzt, die Tröpfchen sich nach einiger Zeit zu einem großen Tropfen vereinigen.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 183 (1908).

Digitized by Google

Auch hierfür hat W. Thomson[1]) den Zusammenhang thermodynamisch entwickelt. Die nachfolgende Art der Ableitung entspricht einer, die R. v. Helmholtz[2]) zuerst verwendete.

Zwei Tropfen derselben Flüssigkeit haben die Halbmesser r_1 und r_2. Wenn man die Menge dw vom ersten Tropfen zum zweiten überträgt, so wird beim ersten Oberflächenarbeit gewonnen, beim zweiten wird sie aufgewandt. Die Arbeiten sind $\sigma\, d\omega_1$ und $\sigma\, d\omega_2$; der Wert für $d\omega_1$ hängt davon ab, wie stark sich die Oberflächengröße mit einer Änderung der Tropfengröße ändert; es ist also $d\omega_1 = \frac{\partial \omega_1}{\partial w_1} dw$, wo w_1 das Gewicht der ersten Tropfen ist.

Da nun $4\pi r_1^2 = \omega_1$, $\frac{4}{3}\pi r_1^3 \cdot \varrho = w_1$ ist, wird

$$\frac{\partial \omega_1}{\partial r_1} = 8\pi r_1 \quad \text{und} \quad \frac{\partial w_1}{\partial r_1} = 4\pi r_1^2 \cdot \varrho, \text{ also}$$

$$\frac{\partial \omega_1}{\partial w_1} = \frac{2}{r_1 \cdot \varrho}, \quad \text{folglich} \quad d\omega_1 = \frac{2}{r_1 \cdot \varrho} dw.$$

In analoger Weise ist die Oberflächenänderung beim zweiten Tropfen $d\omega_2 = -\frac{2}{r_2 \cdot \varrho} dw$. Es ergibt sich so die Oberflächenarbeit bei der Überführung der Flüssigkeitsmenge dw gleich

$$\frac{2\sigma}{\varrho}\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) dw.$$

Um den Kreisprozeß zu schließen, ist die Menge dw vom zweiten zum ersten Tropfen zurückzudestillieren. Nach dem oben gesagten muß der Dampfdruck über den beiden Tropfen verschieden sein. Ist er über dem ersten p_1, über dem zweiten p_2, so ist die Destillationsarbeit bekanntlich

$$RT \ln \frac{p_2}{p_1} dw.$$

Da der Kreisprozeß isotherm ist, muß die Summe der beiden Arbeiten null sein; es ergibt sich so

$$RT \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\sigma}{\varrho}\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right).$$

Der Ausdruck rechts ist positiv, wenn $r_2 < r_1$; dann ist $p_2 > p_1$: der kleine Tropfen hat also den größeren Dampfdruck.

---

[1]) Phil. Mag. (4) **42**, 448 (1871).

[2]) Wied. Ann. **27**, 508 (1886).

Digitized by Google

Die Formel vereinfacht sich, wenn man nicht zwei Tropfen, sondern einen Tropfen mit einer Flüssigkeit von ebener Oberfläche vergleicht; es wird dann $r_1 = \infty$ und $p_1 = p$, dem gewöhnlichen Dampfdruck der Flüssigkeit. So ergibt sich

$$R\,T \ln \frac{p_2}{p} = \frac{2\sigma}{\varrho \cdot r_2}.$$

Setzt man für p_2 und r_2 einfach p_ω und r und entwickelt die linke Seite

$$\ln \frac{p_\omega}{p} = \ln \left(1 - \frac{p - p_\omega}{p}\right) = \frac{p_\omega}{p} - 1,$$

so erhält man

$$p_\omega - p = \frac{2\sigma p}{R \cdot T \cdot \varrho r}.$$

Bedenkt man ferner, daß nach den Gasgesetzen

$$\frac{p}{R\,T} = \varrho_d$$

die Dichte des Dampfes ist, so erhält man die Thomsonsche Gleichung

$$p_\omega = p + \frac{2\sigma\varrho_d}{\varrho_{fl} \cdot r},$$

die angibt, um wieviel der Dampfdruck eines Tropfens vom Radius r größer ist als der an einer ebenen Oberfläche.

Dies gilt für eine konvexe Oberfläche; für eine konkave ist der Dampfdruck entsprechend kleiner, wie leicht einzusehen ist. Man braucht nur zu bedenken, daß zwischen der Flüssigkeit in einem Kapillarrohr und einer ebenen Oberfläche Gleichgewicht herrscht, daß demgemäß der Dampfdruck im Rohr um die der Steighöhe entsprechenden Dampfsäule kleiner ist, die auf der ebenen Flüssigkeit ruht.

Zahlenmäßig ist diese Druckänderung nicht groß: hat der Tropfen einen Radius von $^1/_{1000}$ mm, so ist sein Dampfdruck um ein Promille größer wie der über einer ebenen Oberfläche herrschende Druck. Immerhin wird dieser Einfluß bei vielen Erscheinungen merkbar.

Nach dem Carnotschen Satz läßt sich noch leicht nach R. v. Helmholtz die Wärmemenge berechnen, die frei wird, wenn 1 g einer Flüssigkeit von einem Tropfen vom Radius r in eine ebene Flüssigkeitsfläche übergeführt wird; sie ist

$$Q = \frac{2}{\varrho \cdot r} T \frac{d\sigma}{dT}.$$

Digitized by Google

Die Oberflächeneigenschaften von Lösungen; Allgemeines.

Wenn jetzt von Lösungen die Rede ist, so kann es sich sowohl darum handeln, daß in der flüssigen Phase ein zweiter Stoff gelöst ist, als auch darum, daß im Gasraum mehr als ein Stoff vorhanden ist. Die Oberflächeneigenschaften von Lösungen unterscheiden sich in mancher Hinsicht grundsätzlich von denen eines Systems, das, wie bisher angenommen wurde, nur einen Bestandteil enthält. Von früheren Forschern ist der Unterschied nicht so stark hervorgehoben worden, als es vielleicht nötig ist; es liegt dies einmal daran, daß er zunächst nicht sehr auffällt, und daß man, wie erwähnt, nur selten Gebilde untersucht hat, die wirklich bloß einen Bestandteil enthalten. Nicht nur daß man die Spannungen gegen Luft statt gegen den Flüssigkeitsdampf gemessen hat, es können überhaupt kleine Verunreinigungen mit einem zweiten Stoff die Oberflächenspannung eines andern so stark verändern, daß man mit einem andern Begriff der „Reinheit" rechnen muß, als ihn die bisher meist untersuchten Eigenschaften der Lösungen fordern. So genügt es z. B., den Finger in Wasser zu tauchen, um die Oberflächenspannung desselben um $^1/_3$ Prozent zu erniedrigen[1]), vorausgesetzt, daß die Wassseroberfläche von vornherein sehr rein war; so stark erniedrigen kleine Mengen von Fett u. drgl. das σ des Wassers (siehe auch S. 28).

Diese durch kleine Stoffmengen hervorgerufenen, sehr merkbaren Veränderungen sind eigentümlich. Noch eine andere Besonderheit hängt mit dem Gehalt an Fremdstoffen zusammen. Man sollte von vornherein erwarten, daß sich das Oberflächengleichgewicht in einer Flüssigkeit mit der großen Geschwindigkeit einstellt, mit der elastische Verschiebungen in Flüssigkeiten überhaupt erfolgen; die sog. Relaxationszeit der Flüssigkeiten ist ja sehr kurz (siehe dazu Teil B, III, b). Tatsächlich findet man aber, daß die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit nicht gleich den endgültigen Wert besitzt, sondern daß unter Umständen viele Minuten verstreichen können, bis die Krümmung der Oberfläche, die Steighöhe usw. ihren schließlichen Wert erreicht. Es läßt sich sehr wahrscheinlich machen, daß dieser zeitliche Vorgang immer an die Gegenwart von Fremdstoffen gebunden ist: nicht nur, daß er bei Lösungen in ausgesprochenem Maße auftritt, er bleibt aus, wenn man nach Möglichkeit dafür sorgt, daß nur ein Bestandteil in beiden Phasen vorhanden ist.

Diese und andere Eigentümlichkeiten im Verhalten der Lösungen lassen sich nun voraussehen. Sie hängen mit der Tatsache zu-

[1]) Siehe z. B. Weinberg, loc. cit. S. 24.

Digitized by Google

sammen, daß die Konzentration in der Oberflächenschicht einer Lösung im allgemeinen eine andere ist als in den räumlich homogenen Phasen. Und dies letztere muß wieder aus thermodynamischen Gründen gefordert werden.

Leider sind die experimentellen Belege für diese Erscheinung, soweit die Grenzfläche flüssig-gasförmig in Frage kommt, nur in geringem Umfange vorhanden. Sie werden deshalb zweckmäßig mit anderen verknüpft erst angeführt, nachdem die Theorie der Erscheinung entwickelt worden ist.

Die Adsorption.

Ehe nun gezeigt wird, daß tatsächlich an einer Oberfläche die Konzentration unter bestimmten Umständen von denen in den homogenen Raumteilen verschieden sein muß, sei bemerkt, daß im folgenden zwei Fälle unterschieden werden: einmal ist die Flüssigkeit eine Lösung, und es wird angenommen, daß der Dampfraum nur Dampf des Lösungsmittels enthält; im zweiten Fall soll im Gasraum außer dem Flüssigkeitsdampf noch ein zweites Gas vorhanden sein, das in der Flüssigkeit praktisch unlöslich sein soll. Die Vereinigung beider Fälle umfaßt dann die meist wirklich vorkommenden Systeme. Es wird zunächst der erste Fall betrachtet: man habe eine verdünnte Lösung vom Volum v, der Konzentration c, dem osmotischen Druck p; die Oberflächengröße sei wie bisher ω, die Oberflächenspannung σ. Die Lösung sei gegen das reine Lösungsmittel durch eine halbdurchlässige Wand abgetrennt. Es werde dann folgender Kreisprozeß ausgeführt: die Oberflächengröße wird um $d\omega$ vermehrt, wobei die Arbeit $-\sigma\, d\omega$ geleistet wird; hierbei soll v unverändert bleiben, während sich der osmotische Druck p verändern mag und zwar auf den Wert $\left(p + \frac{\partial p}{\partial \omega} d\omega\right)$. Nun wird das Volum um dv vergrößert und so die Arbeit $+\left(p + \frac{\partial p}{\partial \omega} d\omega\right) dv$ gewonnen. Jetzt soll ω konstant geblieben sein, während sich σ auf den Wert $\sigma + \frac{\partial \sigma}{\partial v} dv$ geändert hat. Nun wird wieder die alte Oberfläche ω unter Gewinnung der Arbeit $+\left(\sigma + \frac{\partial \sigma}{\partial v} dv\right) d\omega$ hergestellt. p nimmt daher auch seinen ursprünglichen Wert an, und es kostet daher die Arbeit $-p\, dv$, um auf den Anfangszustand zurückzukehren. Da der Kreisprozess isotherm ist, ist die Summe der Arbeiten null; daraus folgt:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial v} = -\frac{\partial p}{\partial \omega} \qquad (1)$$

Digitized by Google

Diese Gleichung besagt: es ändert sich die Oberflächenspannung mit dem Volum, d. h. auch mit der Konzentration, wenn sich der osmotische Druck mit der Oberflächengröße ändert. Letzteres kann aber nur dann der Fall sein, wenn die Konzentration in der Lösung von der Größe der Oberfläche abhängt, wenn also die Konzentration in der Oberfläche größer oder kleiner ist wie die in der Lösung.

Um zu erkennen, in welchem Sinn σ mit v sich ändern muß, damit eine Vermehrung oder Verminderung der Oberflächenkonzentration eintritt, empfiehlt es sich, die Konzentration c als Variable einzuführen. c ist nach obiger Gleichung sowohl eine Funktion von v wie von ω. Hat man n Mole gelöst, so ist nicht einfach $c = \frac{n}{v}$, sondern es ist zu bedenken, daß die Oberfläche je nachdem reicher oder ärmer an gelöstem Stoff ist, als wenn sie einfach ein Teil der Gesamtflüssigkeit wäre. Bezeichnet man diesen Überschuß pro Oberflächeneinheit mit u, so ist er für die Oberfläche $u \cdot \omega$ und diese Molzahl ist von n abzuziehen, um die Molzahl in der Lösung zu erhalten. Es ist also $c = \frac{n - u \cdot \omega}{v}$. Hierbei ist zu bemerken, daß u sowohl positiv wie negativ sein kann.

Gleichung (1) als Funktion von c entwickelt, lautet

$$\frac{\partial \sigma}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial v} = - \frac{\partial p}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial \omega}. \qquad (2)$$

Es ist

$$\frac{\partial c}{\partial v} = - \frac{n - u \cdot \omega}{v^2} \qquad (3)$$

und

$$\frac{\partial c}{\partial \omega} = - \frac{u}{v} \qquad (4)$$

(3) und (4) in (2) eingesetzt, geben

$$c \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial c} = - u \cdot \frac{\partial p}{\partial c}.$$

Nimmt man für den gelösten Stoff das van't Hoffsche Gesetz als gültig an, so ist $\frac{\partial p}{\partial c} = R T$, also

$$u = - \frac{c}{R T} \frac{\partial \sigma}{\partial c}. \qquad (5)$$

Diese Gleichung sagt aus: nimmt die Oberflächenspannung mit steigender Konzentration zu, so ist u negativ, die Oberfläche enthält weniger gelösten Stoff, als wenn sie einfach ein Teil der Flüssigkeit wäre; nimmt die Oberflächenspannung umgekehrt

Digitized by Google

mit steigender Konzentration ab, so reichert sich der gelöste Stoff in der Oberfläche an.

Bezeichnet man die Konzentrationsänderung an einer Oberfläche als Adsorption, und zwar als positive, wenn u positiv, als negativ, wenn u negativ ist, so kann man sagen: ein gelöster Stoff wird positiv adsorbiert, wenn er die Oberflächenspannung erniedrigt, negativ adsorbiert, wenn er sie erhöht.

Diese Beziehung wurde zuerst in ihrem Kern von W. Gibbs[1]) für ein Gasgemisch, nicht für flüssige Lösungen abgeleitet, später unabhängig von J. J. Thomson[2]); die hier verwandte Darstellung schließt sich im wesentlichen einer Entwicklung von Milner[3]) an.

Was die Gültigkeit und die Tragweite dieses Gesetzes betrifft, so sind eine Reihe von Punkten zu berücksichtigen: zunächst steckt eine Voraussetzung in der Ableitung, die nicht übersehen werden darf. Es wird nämlich angenommen, daß die Oberflächenschicht des Lösungsmittels in ihren Eigenschaften nicht wesentlich verschieden von anderen Schichten des Lösungsmittels ist, und daß man dort keine besonderen Annahmen über den osmotischen Druck u. dergl. zu machen braucht. Bei der Gibbsschen Entwicklung tritt noch deutlicher hervor, daß man die Änderung des chemischen Potentials des Lösungsmittels neben dem des gelösten Stoffes vernachlässigt.

Gibbs gelangt zu einer Gleichung

$$d\sigma = -\eta_\omega\, dt - u_1\, d\mu_1 - u_2\, d\mu_2 \ldots\ldots$$

wo η_ω den Überschuß an Entropie in der Oberfläche pro Oberflächeneinheit, u_1 und u_2 die Überschüsse an Lösungsmittel und gelöstem Stoff in der gleichen Weise und μ_1 und μ_2 die chemischen Potentiale für Lösungsmittel und gelösten Stoff bedeuten. Bei konstanter Temperatur und unter Vernachlässigung der Potentialänderung des Lösungsmittels wird

$$u_2 = -\frac{d\sigma}{d\mu_2}$$

und, wenn man nach einer bekannten Formel

$$d\mu_2 = RT\frac{dc}{c}$$

setzt, so gelangt man zur Gleichung 5.

---

[1]) Thermodyn. Stud. S. 271.

[2]) Application of dynamics to phys. and chem. S. 191. Über den Zusammenhang seiner Formel mit der von Gibbs, s. Freundlich u. Emslander Zeitschr. f. phys. Chem. **49**, 317 (1904); ferner auch Warburg, Wied. Ann. **41**, 14 (1890).

[3]) Phil. Mag. (6) **13**, 96 (1907).

Digitized by Google

Nun ist es aber fraglich, ob man bei einer Lösung ohne weiteres die chemische Energie des Lösungsmittels in dieser Weise einfach additiv neben der des gelösten Stoffes setzen kann. Immer mehr gelangt man zu der Überzeugung, daß in sehr vielen Fällen der gelöste Stoff mit dem Lösungsmittel reagiert und daß man daher möglicherweise weitere Größen μ_3, μ_4 usw., die von μ_1 und μ_2 abhängen, mit berücksichtigen muß.

Um dies verständlicher zu machen, möge kurz auf die allgemeine Theorie der Lösungen abgeschweift werden. Es ist wohl bekannt, eine wie große Anzahl Eigenschaften von verdünnten Lösungen ausreichend durch die van't Hoffsche Theorie beschrieben werden. Daß aber schon für mäßig verdünnte Lösungen der osmotische Druck nicht genügt, um alle ihre Besonderheiten darzustellen, wurde schon früh von Tammann, (zu einseitig) von Traube, Kahlenberg, dann neuerdings von Biltz, Höber, Fredenhagen, Freundlich u. a. betont. Solche Eigenschaften sind bei den wässerigen Lösungen der Neutralsalze z. B. die Löslichkeitsbeeinflussung, die Änderung der Kompressibilität, die Abweichungen vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetz, viele katalytische Wirkungen u. a. m. Welcher Art und Größenordnung diese Einflüsse sind, geht deutlich aus einem von Tammann[1]) gegebenen Beispiel hervor: der osmotische Druck des gelösten Stoffes kommt als solcher nur gegen eine für den gelösten Stoff undurchlässige Membran zur Geltung, die auf der andern Seite an reines Lösungsmittel grenzt. An einer Grenze gegen den Gasraum halten die Binnendruckkräfte dem osmotischen Druck die Wage. Letzterer addiert sich offenbar zu den Wirkungen des Wärmedrucks, der, wie S. 12 erwähnt wurde, den volumverkleinernden Einflüssen begegnet. Man möchte danach erwarten, daß in einer Lösung die Kompressibilität größer ist als im reinen Lösungsmittel; denn nach S. 43 entspricht einer Vergrößerung des Binnendrucks eine Verringerung der Kompressibilität und umgekehrt. Nimmt nun durch die Auflösung des zweiten Stoffes der Wärmedruck zu, ohne daß sich die anziehenden Kräfte dadurch ändern (van't Hoffsche Theorie), so sollte der innere Druck ab-, die Kompressibilität zunehmen. Tatsächlich tritt aber bei den Salzen in Wasser genau das Umgekehrte ein: die Kompressibilität nimmt stark ab; schätzt man nach Tammann (siehe S. 43), um wieviel man den äußeren Druck bei dem einen Lösungsmittel erhöhen müßte, um die gleiche Abnahme der Kom-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 676 (1893).

Digitized by Google

pressibilität zu erzielen, so ergeben sich Änderungen des Binnendrucks bei mäßig verdünnten Lösungen (bis zu 0,5 normal) von einigen Hundert Atmosphären. Man erkennt hieraus, wie sehr unter Umständen die den Binnendruck ändernde Wirkung des gelösten Stoffes — die man zweckmäßig als lyotrope bezeichnet — die osmotische (die etwa 20—24 Atmosphären beträgt) überwiegen kann. Es bleibt natürlich völlig dahingestellt, wie man sich die lyotrope Wirkung vorstellt, ob man die Anziehung zwischen den Molekeln geändert denkt, ob man eine Hydratbildung annimmt u. dergl. m. Die Kompressibilität dient nur als gut definierte Größe, die es erlaubt, qualitativ die Änderungen des Binnendrucks zu verfolgen.

Was dies für die Gültigkeit der Formel (5) S. 51 bedeutet, ist leicht einzusehen. Es kommt bei der Änderung der Oberflächenspannung durch den gelösten Stoff sicher mehr auf die lyotrope als auf die osmotische Änderung an, da ja die Oberflächenspannung so eng mit dem Binnendruck verknüpft ist. Es ist daher fraglich, ob man so einfach, wie es S. 52 geschah, das $d\mu$ als Funktion von c darstellen kann; überaus wahrscheinlich ist nur, daß $\frac{d\mu}{dc}$ positiv ist, daß man also eine Gleichung

$$u = -f(c, T \ldots) \frac{d\sigma}{dc} \qquad (6)$$

aufstellen kann. Man darf also erwarten, daß Gleichung (5) qualitativ den Erfahrungen entspricht, sie braucht aber nicht quantitativ ihnen gerecht zu werden.

Dynamische und statische Oberflächenspannung.

Wegen der Adsorption ist die Oberflächenspannung einer Lösung nicht so einfach zu definieren. Eine statische Oberflächenspannung, die einem Gleichgewichtszustand entspricht, ist erst dann vorhanden, wenn die Adsorption sich vollzogen hat. Im ersten Augenblick nach der Herstellung einer frischen Oberfläche ist dieser Gleichgewichtszustand noch nicht ausgebildet, die Oberflächenschicht ist ebenso zusammengesetzt wie der Rest der Lösung. Da aber die Spannung von den Eigenschaften der Oberflächenschicht abhängt, so herrscht, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist, eine andere, labile, dynamische Oberflächenspannung, die, während die Adsorption sich vollzieht, in die statische übergeht. Ob man eine solche dynamische Spannung beobachten kann, hängt davon ab, wie rasch der gelöste Stoff adsorbiert wird. Tatsächlich geht dies nicht so schnell vor sich, daß nicht jene schon erwähnte, anfängliche zeitliche Veränderung der Spannung zur Geltung kommt.

Digitized by Google

Die nach einer der früheren Methoden ausgeführte Messung des σ einer Lösung führt deshalb nicht ohne weiteres zu einem eindeutig bestimmten Wert; sondern die Methoden, bei denen das σ sehr frischer Oberflächen in Frage kommt, können durchaus andere Ergebnisse zeitigen als jene Methoden, bei denen das σ alter Oberflächen gemessen wird.

Prüft man die verschiedenen Methoden, so erkennt man, daß bei den schwingenden Strahlen in einem fort, ziemlich rasch frische Oberflächen erzeugt werden. Ob man durch eine Messung der Wellenlänge wirklich die ideale dynamische Spannung mißt, die dem homogenen Zustand entspricht, hängt davon ab, wie weit die Adsorption in der Zeit, in der sich die Oberfläche bildet, fortgeschritten ist. Die statische Spannung wird jedenfalls nicht gefunden, vorausgesetzt, daß die Adsorption bei der betreffenden Lösung nicht überaus rasch erfolgt.

Bei allen anderen Methoden läßt sich die erwähnte Änderung der Spannung während des Versuches beobachten; die Oberflächen altern also, und was man schließlich mißt, ist die statische Spannung. Dies gilt auch für die Methoden der schwingenden Tropfen und der Oberflächenwellen; bei der ersteren reicht allerdings die Beobachtungszeit nicht hin, um den Gleichgewichtszustand erreichen zu lassen, aber die Spannung einer Lösung ändert sich beim weiteren Fallen: ein Zeichen dafür, daß sich beim Schwingen des Tropfens nicht immer wieder ganz frische Oberfläche bildet. Bei den Oberflächenwellen gelangt man zu einer statischen Spannung, die von der anfänglichen verschieden ist, woraus hervorgeht, daß sich auch hier die Oberfläche nicht in einem fort erneuert.

Einige experimentelle Belege für das Besprochene mögen folgen; sie sollen beweisen, daß tatsächlich die Unterscheidung der dynamischen von der statischen Spannung, wie sie die Theorie fordert, notwendig ist; mittelbar kann dadurch die Adsorption an der Grenzfläche flüssig-gasförmig als bewiesen gelten.

Schon Dupré[1]) erwähnt, daß die Oberflächenspannung einer Seifenlösung nach der Steighöhenmethode sehr viel kleiner ist, als wenn man sie nach einer (früher nicht besonders behandelten) dynamischen Strahlmethode bestimmt; Zahlenwerte für beide Fälle führt er aber nicht an. Rayleigh[2]) verdankt man die ersten quantitativen Messungen an wässerigen Natriumoleat- und Saponin-

[1]) Ann. de chim. et de phys. (4) **7**, 409 (1866) u. **9**, 379 (1866).
[2]) Proceed. Roy. Soc. **47**, 281 (1890).

Digitized by Google

lösungen, und zwar erhielt er die dynamische Spannung nach der Methode der schwingenden Strahlen, die statische mittels der Steighöhenmethode. Nun möchte man bezüglich der beiden erwähnten Stoffe bezweifeln, ob sie wirklich richtig gelöst sind (wenn auch alles dafür spricht, daß dies in verdünnten Lösungen der Fall ist, siehe Teil B, III, a, 2). Ich habe daher in der Tabelle 10 einen eigenen Versuch mit einer wässerigen Heptylsäurelösung mit aufgeführt, deren Spannung nach beiden Methoden bestimmt recht verschiedene Werte ergab.

Tabelle 10.

Flüssigkeit		Zimmertemperatur σ (statisch)	σ (dyn.)
Wasser		75	75
Natriumoleatlösung	0,025 %	55	79
„	0,25 %	26	79
„	1,25 %	26	62
„	2,5 %	26	58
Saponinlösung		52	73
Heptylsäurelösung	(ca. 0,005 norm.)	54	68

Bei der Besprechung der Adsorptionsgeschwindigkeit werden sich weitere Belege für diese Verschiedenheit der dynamischen und statischen Oberflächenspannung finden.

Was man zuverlässig messen kann, ist natürlich zunächst nur die statische Spannung; die dynamische, die man mit schwingenden Strahlen oder durch rasches Beobachten bei anderen Methoden findet, ist stets schlecht definiert; besten Falles kann man aus der Veränderung des σ mit der Zeit extrapolieren, welchen Wert das σ unmittelbar nach der Herstellung der Oberfläche hatte.

Es ist vielleicht nicht unnötig, darauf hinzuweisen, daß das σ in der Adsorptionsformel (S. 51) die statische Oberflächenspannung ist. Man erkennt dies aus der Ableitung, in der ja die Konzentration c so berechnet wird, als wenn die Adsorption schon eingetreten wäre, und ganz allgemein daraus, daß es sich bei diesen thermodynamischen Überlegungen um kleine Verschiebungen aus dem Gleichgewichtszustand handelt, in dem natürlich die statische Spannung herrscht.

Digitized by Google

Die statische Oberflächenspannung von Lösungen.

Die vielen Oberflächenspannungsmessungen, die an Lösungen ausgeführt worden sind, sind mit demselben Mangel behaftet, wie die Messungen der σ reiner Flüssigkeiten: es ist nicht gegen den Dampf, sondern gegen Luft gemessen worden. Immerhin dürfte dieser Fehler jetzt weniger ins Gewicht fallen, da wenigstens bei verdünnten Lösungen er nicht wesentlich größer und anders sein wird wie beim reinen Lösungsmittel, so daß schließlich nur eine relative Verschiebung der σ-Werte in Frage kommt.

Die Oberflächenspannungs-Konzentrationskurve (abgekürzt σ-c-Kurve) für Gemische zweier Stoffe wird, wenn man keine Verbindungen der beiden annimmt, in einfacher Gestalt zwischen dem σ der reinen Stoffe verlaufen: entweder gradlinig, unter oder über der Mittellinie, oder schließlich mit einem Minimum oder Maximum. Aus dem Adsorptionsgesetz läßt sich nun eine Regel ableiten, nach der eine bestimmte Gestalt der σ-c-Kurve bevorzugt werden muß.

Es gilt nach Gibbs[1]) nämlich der Satz, daß eine kleine Menge eines gelösten Stoffes wohl die Oberflächenspannung stark erniedrigen, sie aber nicht stark erhöhen kann. Wenn ein Stoff die Spannung erhöht, so ist die Lösung an ihm auf der Oberfläche ärmer; ist die Gesamtmenge des gelösten Stoffes sehr gering, so kann die Verarmung auch nur gering sein. Im günstigsten Fall ist reines Lösungsmittel an der Oberfläche; dann würde diese um die kleine Menge verarmt sein, die in der im Vergleich zur Gesamtflüssigkeit kleinen Oberflächenschicht vorhanden ist. Wenn dagegen der gelöste Stoff die Oberflächenspannung erniedrigt, er also positiv adsorbiert wird, könnte im günstigsten Falle die ganze gelöste Menge an die Oberfläche gelangen. Das wäre bei der kleinen Menge der Oberflächenschicht eine sehr merkbare Konzentrationsänderung gegen die Konzentration in der Masse der Flüssigkeit. Es kann also der Oberflächenüberschuß u in der Formel (5) (S. 51), wenn er positiv ist, nur klein sein, was nicht nötig ist, wenn er negativ ist; daraus folgt, daß die Oberflächenspannung bei kleinen Konzentrationen eines gelösten Stoffes wohl stark ab-, nicht aber stark zunehmen kann.

Wenn aber ein gelöster Stoff das σ eines reinen Stoffes wohl stark erniedrigen, nicht aber stark erhöhen kann, so wird die unter der Verbindungslinie verlaufende σ-c-Kurve wahrscheinlicher als eine über derselben verlaufende. Die Erfahrung bestätigt diese

[1]) Thermodyn. Stud. S. 321.

Digitized by Google

Voraussicht: die σ-c-Kurven der weitaus meisten Lösungen verlaufen unter der Verbindungslinie, streben einem Minimum zu oder besitzen eines; nur sehr wenige verlaufen über der Verbindungslinie.

Gradlinig verläuft die σ-c-Kurve für Benzol-Toluol [1]) z. B., deren Spannungen sehr wenig voneinander verschieden sind.

Unter der Verbindungslinie verlaufen die σ-c-Kurven für

Wasser — Fettsäuren [2]),
Wasser — Alkohole [3]),
Äther — Schwefelkohlenstoff [4]),
Chloroform — Schwefelkohlenstoff [4]),
Benzol — Äther [4]), Chloroform [4]), Schwefelkohlenstoff [4]), Nitrobenzol [5]), Äthylazetat [6]) u. a. m.,
Toluol — Nitrobenzol [5]) u. a. m.

Ein Minimum zeigen:

Toluol — Xylol [4]),
Äthylazetat — Amylalkohol [4]),
Schwefelkohlenstoff — Dichloräthylen [4]),
Essigsäure (und auch andere Fettsäuren) — Jodäthyl, Tetrachlormethan, Benzol, Chloroform [4]),
Tetrachlormethan — Chloroform [4]),
Benzol — Jodäthyl [4]).

Ein Maximum findet sich bei der σ-c-Kurve von Wasser — Schwefelsäure [7]).

Bei wässerigen Salzlösungen nimmt die Oberflächenspannung der Lösung meist mit steigender Konzentration gradlinig und allmählich zu.

Als häufigsten Typus kann man die zur Konzentrationsachse konvexe Kurve (Fig. 9) bezeichnen, die an der Seite des Stoffes mit dem größeren σ, A, stark abfällt, an der Seite des Stoffes mit kleinerem σ, B, flach ansteigt; man findet ihn bei vielen Gemischen

---

[1]) Whatmough, Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, 129 (1902).

[2]) Duclaux, Ann. de chim. et de phys. (5) **13**, 76 (1878); Traube, Berl. Ber. **17**, 2294 (1884); Journ. f. prakt. Chem. **34**, 292 u. 515 (1886); Lieb. Ann. **265**, 27 (1891); Forch, Wied. Ann. **68**, 801 (1899); Whatmough, cit. unter [1]); Drucker, Zeitschr. f. phys. Chem. **52**, 641 (1905).

[3]) Traube cit. unter [2]), ferner Journ. f. prakt. Chem. **31**, 177 (1885).

[4]) Whatmough, cit. unter [1]).

[5]) Ritzel, loc. cit. S. 42.

[6]) Linebarger, Americ. Journ. of Scienc. (4) **2**, 226 (1896); siehe über Gemische organischer Flüssigkeiten noch Sutherland, Phil. Mag. (5) **38**, 194—195 (1894); Herzen, Arch. de scienc. phys. et nat. (4) **14**, 232 (1902).

[7]) Röntgen u. Schneider, loc. cit. S. 43.

Digitized by Google

organischer Flüssigkeiten und bei wässerigen Lösungen nicht oder schwach dissoziierter Stoffe, wie der Fettsäuren z. B. Der Abfall an der Seite A ist meist um so steiler, je kleiner das σ des Stoffes B ist, ebenso umgekehrt der Anstieg an der Seite B um so entschie-

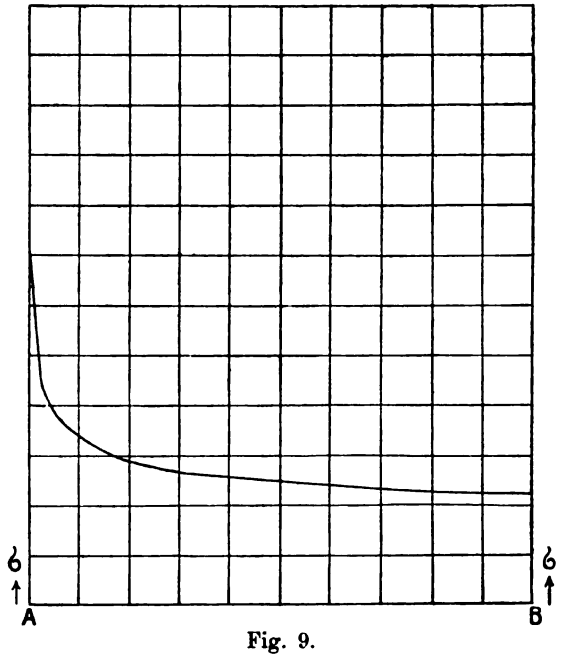


Fig. 9.

dener, je größer das σ des Stoffes A ist. Um auch zahlenmäßig einen derartigen Kurvenverlauf vorzuführen, sind in der nachfolgenden Tabelle die σ-Werte von Wasser- und Buttersäurelösungen[1]) mitgeteilt; das c bezieht sich auf Mole im kg der Lösung, die Temperatur ist 25°.

Tabelle 11.

c	σ
$\frac{1}{\infty}$	74,2
0,01583	72,9
0,08247	62,6
0,2675	49,8
0,4353	43,6
0,9802	34,5
2,834	29,4
9,015	28,3
11,38 (reine Säure)	27,3

[1]) Nach Versuchen von Drucker, loc. cit. S. 58, bezüglich der Berechnung siehe auch Freundlich, Zeitschr. f. phys. Chem. 57, 427 (1907).

Digitized by Google

Dieser Typus der σ-c-Kurve — starkes Sinken des σ auf der Seite des Stoffes mit der größeren Spannung, mäßiges Ansteigen auf der Seite des Stoffes mit der kleineren Spannung — ist so allgemein, daß er auch unverkennbar in den Fällen hervortritt, in denen man nicht die gesamte σ-c-Kurve zu verfolgen vermag. Es gibt eine große Anzahl von Stoffen, die das σ des Wassers z. B. wenig erhöhen, und eine andere Gruppe, die das σ stark erniedrigen; Muskulus[1]) war daher schon versucht, die Stoffe in oberflächeninaktive und -aktive zu scheiden, eine Unterscheidung, die selbstverständlich nicht streng ist, — da es natürlich auch genug Stoffe gibt, die das σ z. B. schwach erniedrigen, — die aber in den Grenzfällen durchaus das Richtige trifft.

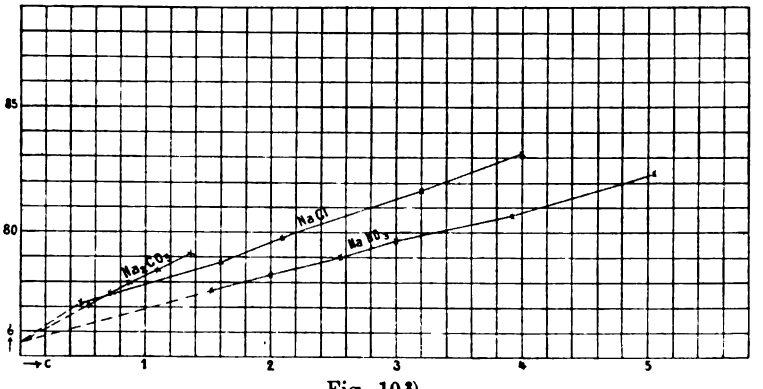


Fig. 10[2]).

Zu den inaktiven Stoffen gehören in wässeriger Lösung zunächst die Salze, vor allem die anorganischen. Es ist dies durchaus zu erwarten, denn das Wasser ist hier der Stoff mit der kleineren Oberflächenspannung: haben ja doch die meisten Salze bei ihrer Schmelztemperatur ein größeres σ als Wasser (siehe Tabelle 4); noch größer muß es bei gewöhnlicher Temperatur sein — wenn man etwa die Salze als überkaltete Schmelzen vor sich hätte —, da das σ ja mit sinkender Temperatur wächst.

Die meisten anorganischen Salze erhöhen die Oberflächenspannung des Wassers, und zwar bei gegebener Temperatur in der Reihenfolge, die man nach den Werten des σ der geschmolzenen Salze vermuten möchte, falls man sie auf eine gegebene Temperatur beziehen würde. Sulfate und Karbonate erhöhen das σ stärker als Chloride, Bromide,

[1]) Chem. Zentralblatt 1864, S. 922.

[2]) Nach Versuchen von Forch, Drud. Ann. **17**, 744 (1905).

Digitized by Google

Nitrate (siehe Tabelle 4 und Fig. 10). Auch das bei den geschmolzenen Salzen erkennbare additive Verhalten findet sich in wässeriger Lösung ausgesprochen wieder, wie die nachfolgende Tabelle zeigt, die Versuchen von Röntgen und Schneider[1]) entnommen ist; die Konzentration der Lösungen, denen das σ zugehört, war 1,498 Mol i. L. der Lösung.

Tabelle 12.

$\sigma_{\text{wasser}} = 75{,}3$; $t = 18^0$.

	H		Li		Na		K		NH_4
J	—		76,5	$\Delta = 0{,}7$	76,9	$\Delta = 0{,}3$	76,8	$\Delta = 0{,}1$	76,4	$\Delta = 0{,}6$
NO_3	74,2	$\Delta = 0{,}7$	77,2	$\Delta = 0{,}5$	77,2	$\Delta = 0{,}6$	76,9	$\Delta = 0{,}7$	77,0	$\Delta = 0{,}4$
Cl	74,9	$\Delta = 1{,}1$	77,7	$\Delta = 1{,}8$	77,8		77,6		77,4	$\Delta = 1{,}6$
SO_4	76,0		79,5		—	$\Delta = 1{,}6$	—	$\Delta = 2{,}3$	79,0	
CO_3	—		—		79,4		79,9		—	

Valson[2]) war wohl der erste, der auf diese Gesetzmäßigkeit als das „Gesetz der Modulen“ hingewiesen hat.

Es braucht kaum näher ausgeführt zu werden, daß man auf Grund dieses additiven Verhaltens in bekannter Weise das σ eines noch nicht untersuchten Salzes vorausberechnen kann, vorausgesetzt, daß die den einzelnen Ionen zuzuschreibenden Größen, ihre „Modulen“ aus Messungen an anderen Salzen bestimmt worden sind.

Wie man aus Fig. 10 ersieht, sind die σ-c-Kurven für diese Salze nahezu grade Linien, wenn auch eine genauere Untersuchung zu beweisen scheint, daß sie deutlich etwas gegen die c-Achse konkav sind; sie lassen sich also durch eine Gleichung

$$\sigma_L = \sigma_W (1 + k\,c)$$

darstellen, in der σ_L und σ_W je die Oberflächenspannungen der Lösung und des reinen Wassers sind. Als Beispiel möge die nachfolgende Tabelle für NaCl angeführt werden, die Versuchen von Gradenwitz[3]) (die verdünnten Lösungen bis $c = 0{,}589$) und von Volkmann[4]) entnommen sind.

---

[1]) loc. cit. S. 43.
[2]) Ann. de chim. et de phys. (4) **20**, 361 (1870).
[3]) loc. cit. S. 24.
[4]) Wied. Ann. **17**, 353 (1882).

Digitized by Google

Tabelle 13.

σ von Na Cl-Lösungen; $k = 0{,}0218$; $t = 18°$.

c	σ (beob.)	σ (berech.)
$\frac{1}{\infty}$	75,3	—
0,059	75,40	75,40
0,121	75,51	75,50
0,290	75,76	75,78
0,390	75,91	75,94
0,589	76,21	76,27
0,94	77,00	76,84
1,19	77,26	77,25
2,87	79,82	80,01
3,16	80,42	80,49
5,96	85,04	85,09

Der Koeffizient k wäre am besten dazu geeignet, die Wirkung der Salze zu kennzeichnen, und eine Tabelle der k-Werte würde natürlich das additive Verhalten hervortreten lassen.

Die Messungen verschiedener Beobachter stimmen im großen und ganzen befriedigend überein, selbst bei recht verschiedenen Methoden (Oberflächenwellen: Dorsey[1]), Steighöhe: Quincke[2]), Röntgen und Schneider[3]), Volkmann[4]) und seinen Schülern, Gradenwitz u. a., maximaler Blasendruck: Forch[5]). Ganz andere Resultate ergeben allerdings Untersuchungen von Brümmer[6]) und Löwenfeld[7]), worauf aber erst etwas später (S. 69) eingegangen werden mag. Auch für sehr verdünnte Salzlösungen scheint die Abhängigkeit des σ von der Konzentration nicht einfach der graden Linie sich anzupassen, die für größere Konzentrationen gilt[8]).

In Tabelle 12 sind schon die wichtigsten Säuren angeführt; es mögen die entsprechenden Zahlen für einige Alkalien mitgeteilt werden, die für die gleichen Bedingungen gelten, wie sie für

[1]) Phil. Mag. **44**, 134 u. 369 (1897) u. Phys. Rev. **5**, 170 u. 213 (1897).

[2]) Pogg. Ann. **160**, 337 u. 560 (1877).

[3]) loc. cit. S. 43.

[4]) loc. cit. S. 61, u. W. Grabowsky. Oberflächenspannung wässeriger Chloridlösungen. Dissertation. Königsberg 1904. G. Pann, Oberflächenspannung wässeriger Sulfat-, Nitrat- und Karbonatlös. Dissertation. Königsberg 1906.

[5]) loc. cit. S. 60.

[6]) loc. cit. S. 17.

[7]) loc. cit. S. 17.

[8]) Heydweiller, Ber. d. deutsch. phys. Gesellsch. **6**, 245 (1908).

Digitized by Google

Tabelle 12 gelten (Konzentration 1,498 Mol i. L., $t = 18^0$, Versuche von Röntgen und Schneider).

Stoff =	Li OH	Na OH	K OH	NH_4 OH
σ =	77,8	78,3	78,0	72,2

Es entspricht ganz dem, was man erwarten sollte, daß Stoffe mit kleinem σ wie H Cl, HBr, NH_3, die Spannung des Wassers erniedrigen, die mit großem, wie die fixen Alkalien, H_2SO_4, sie erhöhen. Daß die Säuren sich so ausgesprochen anders verhalten als ihre Salze, war auch nach der Lage der kritischen Punkte zu vermuten.

Noch auffallender äußert sich dieser Unterschied bei den Fettsäuren und ihren Salzen. Letztere ändern das σ des Wassers nur wenig, erniedrigen meist etwas, während die Fettsäuren selbst zu den sehr aktiven Stoffen gehören (siehe Fig. 11). Übrigens mag schon hier erwähnt werden, daß dies nur für die niederen Fettsäuren gilt; etwa von den Nonylaten an wird die Erniedrigung des σ sehr ausgesprochen, und die Oleate, Stearate usw. sind Stoffe, die besonders energisch das σ des Wassers erniedrigen [1]). Die Salze der Oxysäuren, die der Amine, die Oxysäuren selbst sind auch zu dieser wenig ausgesprochenen Zwischengruppe zu zählen [2]).

In alkoholischer Lösung verhalten sich die Salze durchaus ähnlich [3]).

Ein ganz entsprechendes Verhalten wie die Salze im Wasser zeigen alle möglichen Stoffe in Lösungsmitteln, die eine viel kleinere Oberflächenspannung haben als sie selbst. So fand Jäger [4]) ein gradliniges, gelindes Ansteigen der σ-c-Kurve, die sich befriedigend nach einer linearen Gleichung wie auf S. 60 berechnen ließ, bei Lösungen von Benzoesäure, Kampfer, Naphtalin, Anilin in Äther, Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform, Azeton usw.

Die oberflächenaktiven Stoffe zeichnen sich dadurch aus, daß sie die Spannung des reinen Lösungsmittels schon in sehr geringer Konzentration stark erniedrigen; man kann von ihnen natürlich nur bei einem Medium mit großer Spannung, wie dem Wasser, sprechen. Zu ihnen gehören eine große Anzahl organischer Stoffe, viele Alkohole, Aldehyde, Fettsäuren, Amine, Ester usw. [5])

---

[1]) Donnan, Zeitschr. f. phys. Chem. **31**, 42 (1899).

[2]) Siehe u. a. Traube loc. cit. S. 58, ferner Linebarger, Journ. of the Americ. Chem. Soc. **20**, 128 (1898).

[3]) Quincke, Pogg. Ann. **160**, 565 (1877).

[4]) Berichte der Wien. Akad. der Wissensch. **101**, 158 (1892).

[5]) Duclaux, Traube u. a. loc. cit. S. 58.

Digitized by Google

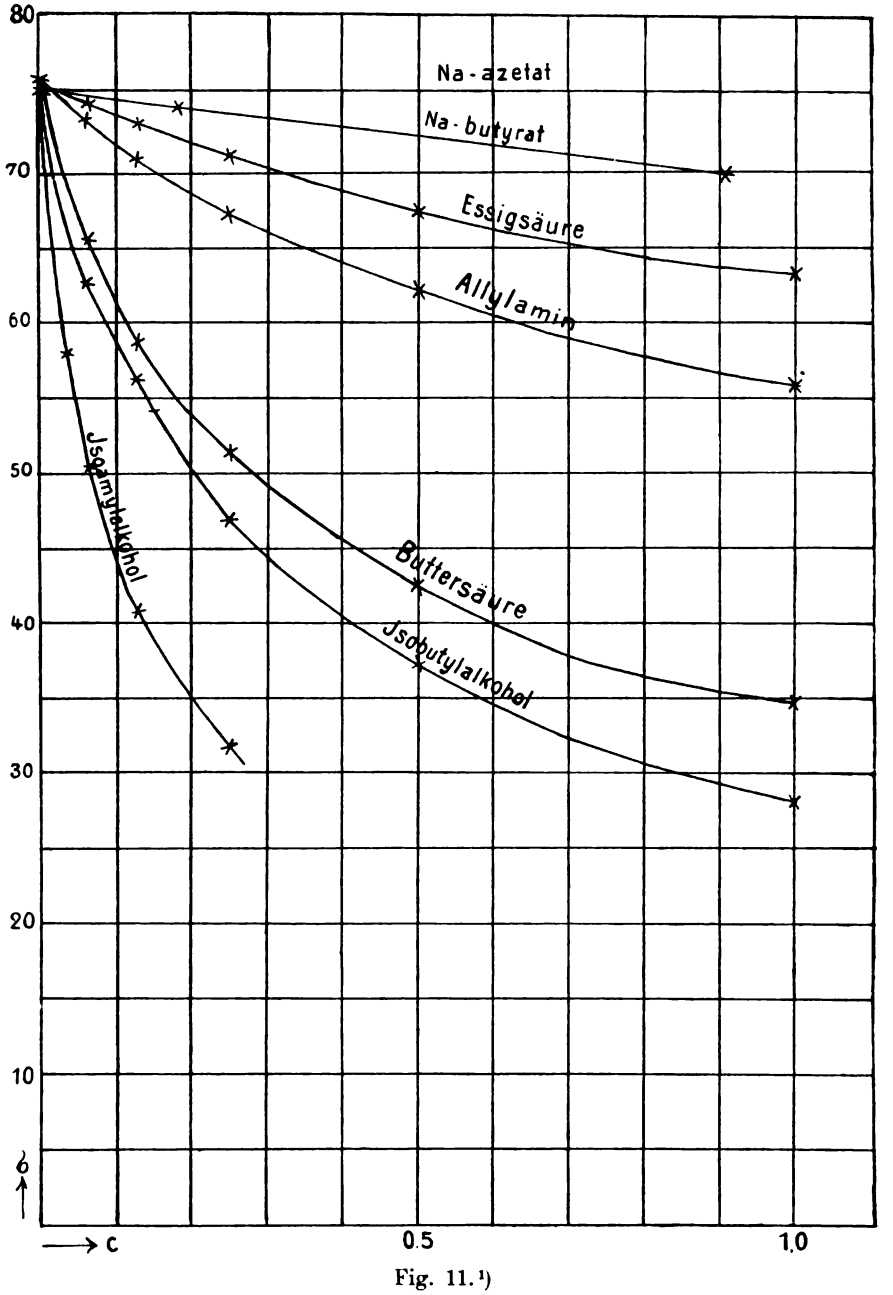


Fig. 11.[1])

[1]) Die Kurven für Na-azetat und Na-butyrat nach Forch, loc. cit. S. 60; die übrigen nach Traube, Lieb. Ann. **265**, 27 (1891).

Digitized by Google

Bei fast allen erkennt man das charakteristische starke Abfallen des σ im Gebiete kleiner Konzentrationen. Um diesen Verlauf analytisch darzustellen, benutzt Milner[1]) mit Erfolg eine logarithmische Gleichung (für die σ-c-Kurve von Essigsäure in Wasser).

Neuerdings hat Szyszkowski[2]) mit Erfolg bei wässerigen Lösungen der Fettsäuren und des Isoamylalkohols eine Gleichung

$$y = 1 - b \lg\left(\frac{c}{a} + 1\right)$$

benutzt, in der y das Verhältnis der Steighöhe der Lösung zu der des Wassers, a und b Konstanten sind; b variiert wenig von Stoff zu Stoff, während a eine charakteristische Konstante ist. Die Gleichung umfaßt einen beträchtlichen Konzentrationsbereich (bis zu 1-molar).

Es ist aus später zu erörternden Gründen bemerkenswert, daß eine allgemein parabolische Gleichung der Form

$$(\sigma_M - \sigma_L) = s \cdot c^{\frac{1}{n}},$$

wo σ_M die Spannung des reinen Lösungsmittels, σ_L die der Lösung, s und $\frac{1}{n}$ Konstanten sind, in weitem Bereich diesen Teil der σ-c-Kurve genügend darstellt. Eine solche Beziehung läßt sich bequem dadurch prüfen, daß sie logarithmiert die Gleichung einer Graden ergibt

$$\lg(\sigma_M - \sigma_L) = \lg s + \frac{1}{n} \lg c.$$

Fig. 12a zeigt die $(\sigma_M - \sigma_L)$-c-Kurven einiger Stoffe, Fig. 12b die entsprechenden für $\lg(\sigma_M - \sigma_L)$ und $\lg c$. Letztere entsprechen in ziemlich weiten Konzentrationsbereichen graden Linien, wenn sie auch meist etwas konkav zur $\lg c$-Achse gebogen sind. Aus dieser graphischen Darstellung lassen sich am bequemsten die Konstanten s und $\frac{1}{n}$ bestimmen: $\lg s$ ist der Abstand der Graden von der $\lg c$-Achse, wie er auf der $\lg(\sigma_M - \sigma_L)$-Achse ausgeschnitten wird; s bedeutet demgemäß die Erniedrigung der Spannung des reinen Lösungsmittels, die von einem Mol des gelösten Stoffes ausgeübt wird. $\frac{1}{n}$ ist der Tangens des Neigungswinkels gegen die $\lg c$-Achse[3]).

---

[1]) loc. cit. S. 52.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **64**, 385 (1908).

[3]) Wie man aus dieser graphischen Darstellung bequem die Werte s und $\frac{1}{n}$ bestimmt, siehe Freundlich, Zeitschr. für phys. Chem. **57**, 391 (1907).

Digitized by Google

Die nachfolgende Tabelle enthält die so berechneten Werte der σ-c-Kurve für Isobutylalkohol und Allylamin in Wasser nach den Versuchen von Traube[1]) als Beispiel für einen mäßig und einen gut stimmenden Fall.

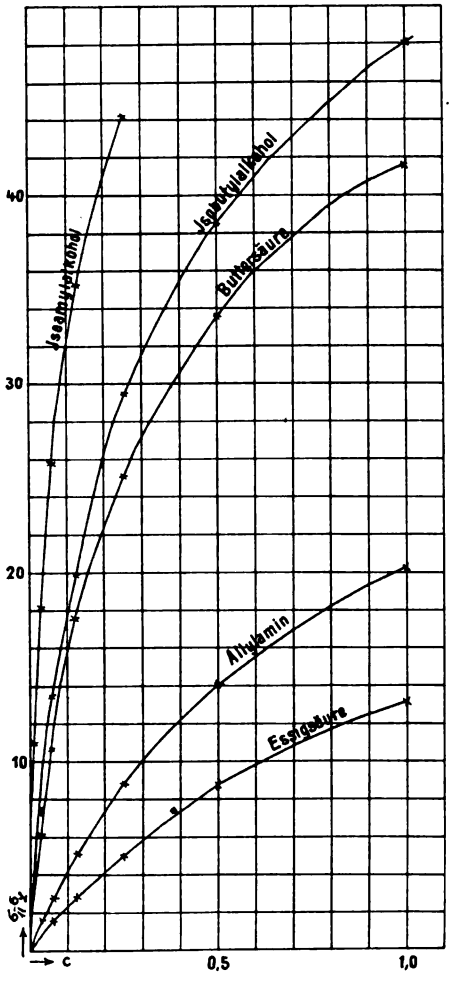


Fig. 12a.

Tabelle 14.

$t = 15^0$.

Isobutylalkohol;

$s = 66{,}7$; $\frac{1}{n} = 0{,}615$;

c	$\sigma_{beob.}$	$\sigma_{berech.}$
0,0156	71,9	71,2
0,0313	68,9	68,5
0,0625	62,8	64,6
0,1250	56,3	57,9
0,2500	47,0	48,1
0,5000	37,7	32,8

Allylamin;

$s = 22{,}6$; $\frac{1}{n} = 0{,}777$.

c	$\sigma_{beob.}$	$\sigma_{berech.}$
0,0313	74,7	74,6
0,0625	73,5	73,4
0,1250	71,1	71,3
0,2500	67,4	67,8
0,5000	62,1	61,9

Diese Beziehung bewahrheitete sich für eine beträchtliche Anzahl verdünnter Lösungen, so für die von Alkoholen, Fettsäuren, Aminen, Estern in Wasser u. a. m. Bemerkenswert ist, daß der Exponent $\frac{1}{n}$ nur wenig mit der Natur des Lösungsmittels und gelösten Stoffes variiert; die nachfolgende Tabelle, die sich nur auf Stoffe in wässeriger Lösung bezieht, läßt dies erkennen:

---

[1]) Lieb. Ann. **265**, 27 (1891).

Digitized by Google

Tabelle 15.

Stoff	$\frac{1}{n}$ [1])
Äthylalkohol	0,801
Isobutylalkohol	0,615
Isoamylalkohol	0,553
Paraldehyd	0,624
Azeton	0,692
Essigsäure	0,802
Propionsäure	0,777
Buttersäure	0,686
Propionsäuremethylester	0,681
Allylamin	0,777

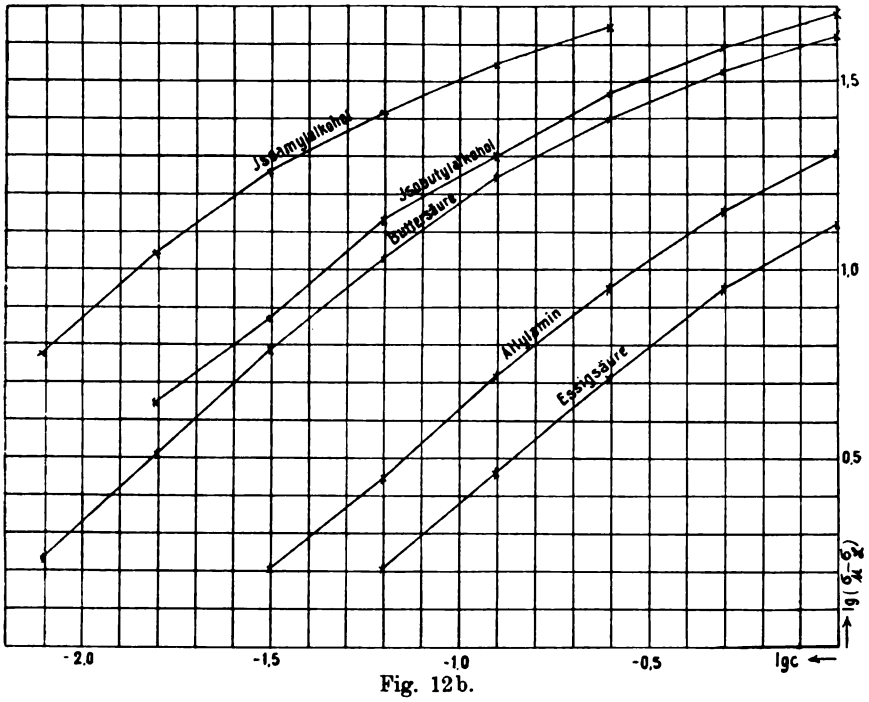


Fig. 12b.

Die Beziehung ist bloß empirisch und nur angenähert, denn die konkave Neigung der $\lg(\sigma_M - \sigma_L)$-c-Kurve zur $\lg c$-Achse ist zweifellos reell[2]); aber es hat besonderes Interesse, gerade diese

[1]) Nach Traube loc cit. S. 64 berechnet.

[2]) Dies gilt nicht bloß für die größeren Konzentrationen, auch bei sehr kleinen Konzentrationen scheint nach Forch (Wied. Ann. 68, 801 1899) das $\sigma_M - \sigma_L$ wieder kleiner zu werden, als es einem geradlinigen Verlauf der logarithmischen Kurve entspricht.

Digitized by Google

für mäßig kleine Konzentrationen geltenden Teile der σ-c-Kurve darzustellen, da hier, wo das $\frac{d\sigma}{dc}$ am größten, nach der Adsorptionsgleichung S. 51 auch die Adsorption am größten ist. Wie enorm die Erniedrigung des σ sein kann, geht daraus hervor, daß in einer 0,00079 molaren Lösung von Nonylsäure das σ des Wassers von 75,3 auf 40 verringert ist[1]).

Was die Lösungen von mehr als einem Stoff anlangt, so liegen für Lösungen anorganischer Salze Untersuchungen von Rother[2]) und Whatmough[3]) vor. Bei dem geringen Einfluß, den Salze auf die Spannung des Wassers ausüben, ist es nicht zu verwundern, daß eine aus der Mischungsregel abgeleitete Formel die beobachteten σ-c-Kurven ausreichend darstellt. Aber auch bei Gemischen von Fettsäuren in Wasser fand Szyszkowski[4]) ein wesentlich additives Verhalten.

Die dynamische Oberflächenspannung von Lösungen.

Über das Verhalten von Lösungen aktiver Stoffe wurde schon S. 56 das Wenige, was bisher bekannt ist, angeführt. Wohl aber mag einiges über die dynamische Spannung von Salzlösungen gesagt werden. Da die Salze das σ erhöhen, so folgt aus der Adsorptionsgleichung, daß ihre Konzentration an der Oberfläche geringer ist, dort ist also Wasser verdichtet: eine theoretische Folgerung, die schon Warburg[5]) auf Grund der Gibbsschen Gleichung abgeleitet hat.

Eigentümliche zeitliche Veränderungen des σ von Salzlösungen hatte schon Quincke[6]) beobachtet; er bezeichnet sie als elastische Nachwirkung und erklärt sie auch durch Anreicherung des Stoffes mit kleinerem σ an der Oberfläche. Es ist aber fraglich, ob die große Abnahme, die er bei der Methode der flachen Blasen gefunden hat, nicht vielmehr auf die allmähliche Verdichtung fettartiger Verunreinigungen aus der Lösung zurückzuführen ist. Klupathy[7]) schiebt auch die von ihm bemerkte zeitliche Abhängigkeit des σ von Salzlösungen auf die Verdichtung von Wasser an der Oberfläche. Seine Angaben stehen aber mit anderen insofern in einem Wider-

[1]) Forch, Wied. Ann. **68**, 811 (1899).
[2]) Wied. Ann. **21**, 576 (1884).
[3]) loc. cit. S. 58.
[4]) loc. cit. S. 65.
[5]) Wied. Ann. **41**, 14 (1890).
[6]) Pogg. Ann **160**, 560 (1877).
[7]) Beiblätter **12**, 750 (1888).

Digitized by Google

spruch, als er ein Zunehmen des σ nach dem Herstellen einer frischen Oberfläche bemerkt. Ferner zeigen die neueren Untersuchungen von Brümmer[1]) und Löwenfeld[2]), daß offenbar frische Salzlösungen andere σ-Werte zeigen als ältere: die σ-c-Kurve, die diese Forscher bei einer Reihe von Salzen mit der Kapillarwellenmethode innerhalb kurzer Zeiten erhielten, sind sehr unregelmäßig und weichen stark von den rein statischen σ-c-Kurven ab. Außerordentlich konstante Werte bekamen Grabowsky[3]) und Pann[4]), ferner Zemplén[5]) nach einer Methode, die gewissermaßen stationäre Werte des σ ergibt: sie arbeiten nach der Steighöhenmethode bez. der Krümmungsmessung kapillarer Oberflächen und lassen andauernd von der Oberfläche im Kapillarrohr Flüssigkeit verdampfen, die sie durch ein Röhrensystem von unten dem Rohr wieder zuführen. Dem Anreichern des Wassers an der Oberfläche wird so durch die Verdampfung begegnet. Die so gefundenen σ-c-Kurven sind im allgemeinen auch gradlinig, wie die früher besprochenen statischen (S. 60); es ist aber nicht ganz eindeutig, was die Messungen aussagen.

Es wäre fraglos von Interesse, die zeitliche Veränderlichkeit des σ von Salzlösungen näher kennen zu lernen, wenn es auch sehr schwer ist, diese Änderungen von denen zu sondern, die durch etwaige fettartige Verunreinigungen hervorgerufen werden.

Der Einfluß der Temperatur auf die Oberflächenspannung von Lösungen.

Die Abhängigkeit des σ von der Temperatur ist der bei reinen Flüssigkeiten beobachteten durchaus ähnlich; es genügt also auch hier eine Gleichung

$$\sigma_t = \sigma_0 (1 - \gamma t).$$

Da die γ-Werte für verschiedene Lösungsmittel — vor allem bei denen die sich vollständig mischen, siehe Tabelle 6 — nicht sehr verschieden sind, so entspricht es den Erwartungen, daß die γ-c-Kurven geradlinig oder schwach durchgebogen zwischen den Endwerten des γ für die reinen Flüssigkeiten verlaufen. Man erhält also, wenn man die σ-c-Kurven für verschiedene Temperaturen vergleicht, eine Folge von Linien, die sich nur wenig von-

[1]) loc. cit. S. 17.
[2]) loc. cit. S. 17.
[3]) loc. cit. S. 62.
[4]) loc. cit. S. 62.
[5]) Drud. Ann. **20**, 783 (1906) u. **22**, 391 (1907).

Digitized by Google

einander unterscheiden. In einer einfach normalen $NaNO_3$-Lösung hat das γ z. B. einen Wert von 0,0016 gegen 0,0020 bei reinem Wasser [1]).

Größer dürfte die Änderung sein, wenn der gelöste Stoff die Spannung stark erniedrigt, und aus dem Sinn der Änderung läßt sich schließen, ob die Adsorption des gelösten Stoffes unter Wärmebindung oder -entbindung erfolgt. Da bei einer späteren Gelegenheit (S. 106) experimentelle Beispiele dieser Art sich finden werden, wird das Nähere erst dort besprochen.

Die Anwendung der Betrachtung von Eötvös auf Lösungen ist notwendig mit einigen Bedenken verknüpft. Vor allem ist es die Adsorption, die zu berücksichtigen ist, und die theoretische Überlegungen, die zu der Regel von Eötvös führen (siehe S. 38), nicht ohne weiteres zuläßt.

Bei Flüssigkeiten mit kleinem σ aber tritt wegen der Kleinheit des $\frac{d\sigma}{dc}$ die Adsorption so in den Hintergrund, daß es nicht Wunder nehmen kann, wenn hier die genannte Regel weitgehend gültig bleibt. Tatsächlich fanden Ramsay und Aston [2]), ferner Pekár [3]), daß man für Gemische von organischen, normalen Flüssigkeiten denselben Temperaturkoeffizienten $k = 2{,}1$ für die molekulare Oberflächenenergie erhält, wenn man als Molekulargewicht der Lösung das mittlere Molekulargewicht einführt; also

$$M_{\text{Lösung}} = \frac{n_A M_A + n_B M_B}{n_A + n_B}$$

wo M_A und M_B die Molekulargewichte der Flüssigkeiten, n_A und n_B die Molekülzahlen bedeuten. Der Bereich, in dem sich die Regel von Eötvös in dieser Form anwenden läßt, ist aber sehr eng und hat schon bei wenig assoziierten Flüssigkeiten seine Grenze [4]).

Eine interessante Anwendung haben Schenck und Ellenberger [5]) aus der Tatsache gezogen, daß eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts in einer Flüssigkeit notwendig den Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie beeinflussen muß. Die variablen k bei assoziierten Flüssigkeiten bedeuten ja

---

[1]) Aus den Zahlen von Pann, loc. cit. S. 62.

[2]) Zeitsch. f. phys. Chem. **15**, 89 (1894); Proc. Roy. Soc. **56**, 182 (1894).

[3]) Zeitsch. f. phys. Chem. **39**, 433 (1902).

[4]) Zemplén [Drud. Ann. **20**, 763 (1906) und **22**, 391 (1907)] hat bei Salzlösungen denselben Grad der Assoziation des Wassers berechnet, wie er sich auch für reines Wasser ergibt; ein etwas überraschendes Ergebnis, das vor allem auch für niedrigere Temperaturen, um 4° herum, geprüft werden sollte.

[5]) Berl. Ber. **37**, 3443 (1904).

Digitized by Google

schon nichts anderes. Die genannten Forscher betrachten aber vor allem Flüssigkeiten, die aus einem Gemisch zweier tautomerer Stoffe bestehen. Fig. 13 lehrt, was unter Umständen eintreten kann. Dem Stoff A mit der tieferen kritischen Temperatur gehört die untere $\sigma\left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3} - (T_k - T - \delta)$-Kurve zu, dem andern B die obere, vorausgesetzt, daß sie rein vorhanden sind. Dies mag für A bei höherer, für B bei tieferer Temperatur gelten; man beobachtet dann die Kurvenstücke CD und EF. In einem dazwischen liegenden Temperaturbereich sind beide Stoffe vorhanden, deren Gleichgewicht sich mit der Temperatur verschiebt und sich dadurch auch in den σ-

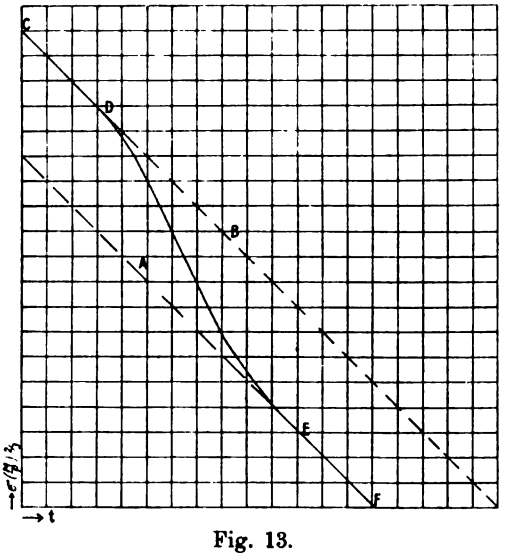


Fig. 13.

und den variablen k-Werten äußert; die Kurve wird zwischen D und E etwa in der gezeichneten Form verlaufen. Tatsächlich konnten Schenck und Ellenberger bei Dibenzoylazeton und Azetylazeton ein solches Verhalten beobachten, während der Azetessigester sich wie eine einheitliche Flüssigkeit verhielt und ein konstantes, normales k zeigte; auch nach den refraktometrischen Ergebnissen von Brühl und Schröder[1]) ist der Azetessigester im flüssigen Zustand als praktisch reine Ketoform vorhanden.

Natürlich setzt diese Methode voraus, daß die kritischen Temperaturen der beiden Tautomeren sich genügend unterscheiden, und daß nicht etwa Assoziation die Veränderung des k bedingt.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, 1 (1905).

Digitized by Google

Die Beziehung der Oberflächenspannung von Lösungen zu anderen Eigenschaften derselben.

Dieselben Eigenschaften, mit denen die Spannung reiner Flüssigkeiten zusammenhängt, stehen auch bei Lösungen mit ihr in Beziehung.

Nach Hesehus[1]) hängt bei organischen Flüssigkeitsgemischen die Dielektrizitätskonstante in ähnlicher Weise von der Konzentration ab wie die Oberflächenspannung. Wie weit dieser Satz allgemeine Gültigkeit hat, steht dahin.

Enger dürfte der Zusammenhang zwischen Kompressibilität bezw. Löslichkeit und Oberflächenspannung sein, und zwar sollten beide ihr antibat gehen. Tatsächlich ist dies weitgehend der Fall; für die Salzlösungen wiesen vor allem Röntgen und Schneider[2]) und Geffcken[3]) darauf hin; bei einer Reihe Gemische organischer Flüssigkeiten machten Skirrow[4]), Christoff[5]) und Ritzel[6]) auf diese Regelmäßigkeiten aufmerksam. Sehr oft versagen sie allerdings, besonders liegt die Kompressibilitäts- bezw. Löslichkeitskurve keineswegs immer über der Verbindungslinie der Werte für die reinen Flüssigkeiten, wenn die Kurve der Oberflächenspannung darunter verläuft.

Die Übereinstimmung wird unter Umständen besser, wenn man nicht den wahren Kompressibilitätskoeffizienten $\beta = -\frac{1}{v}\frac{dv}{dp}$, sondern eine von Röntgen und Schneider benutzte abgeleitete Größe verwendet, die relative molekulare Kompressibilität einer Lösung. Bei den gewöhnlichen Kompressibilitäten vergleicht man die bei gleicher Druckänderung eintretenden Volumänderungen auf das gleiche Volum bezogen; bezieht man nicht auf gleiches Volum, sondern auf gleiche Molekelzahl, so erhält man die molekulare Kompressibilität. Ist

$$\beta_M = -\frac{1}{v_M}\left(\frac{dv}{dp}\right)_M \text{ die Kompressibilität des Mediums,}$$

$$\beta_L = -\frac{1}{v_L}\left(\frac{dv}{dp}\right)_L \text{ die der Lösung,}$$

---

[1]) loc. cit. S. 39.
[2]) loc. cit. S. 43.
[3]) loc. cit. S. 43.
[4]) loc. cit. S. 43.
[5]) loc. cit. S. 43.
[6]) loc. cit. S. 42.

Digitized by Google

so hat man gleiche Molekelzahl, wenn

$$v_M = \frac{M_M (n_M + n_L)}{\varrho_M} \text{ und } v_L = \frac{M_M n_M + M_L n_L}{\varrho_L}$$

ist, wo M_M, M_L die Molekulargewichte des Mediums und des gelösten Stoffes, n_M, n_L und ϱ_M, ϱ_L die entsprechenden Molekelzahlen und Dichten bedeuten. Setzt man das $\left(\frac{dv}{dp}\right)_M = 1$, so wird

$$[\beta] = \left(\frac{dv}{dp}\right)_L = \frac{\beta_L}{\beta_M} \frac{M_M n_M + M_L n_L}{M_M (n_M + n_L)} \frac{\varrho_M}{\varrho_L}$$

die bei gleicher Druckänderung eintretende Volumänderung sein, auf gleiche Molekelzahlen und auf das Lösungsmittel als Einheit bezogen.

Besonders bei Schwefelsäure-Wasserlösungen war die $[\beta]$-c-Kurve der σ-c-Kurve viel deutlicher antibat als die β-c-Kurve (siehe Fig. 14, a, b und c). In Fig. 14d sind einige Löslichkeitskurven verschiedener Gase in diesen Lösungen nach Versuchen von Christoff aufgeführt.

In andern Fällen genügt aber eine solche Umrechnung nicht, um eine Verwandschaft zwischen den σ — c- und β-c-Kurven aufzudecken. So bei einigen Flüssigkeitsgemischen, wie sie Skirrow und Ritzel untersucht haben und vor allem bei hydroxylhaltigen Stoffen; z. B. ändern Glyzerin und Zucker das σ des Wassers nur wenig [1]), es sinkt etwas, während die Kompressibilität sehr merklich sinkt. Offenbar müssen hier noch chemische Gleichgewichte in den Flüssigkeiten, Assoziation usw. berücksichtigt werden.

Die experimentelle Prüfung des Adsorptionsgesetzes.

Es existiert nach dem Vorhergehenden eine starke Veränderlichkeit der Oberflächenspannung mit der Konzentration; nach dem Adsorptionsgesetz ist damit notwendig eine Konzentrationsveränderung in der Oberfläche verbunden. Besonders deutlich muß sich diese beobachten lassen bei Stoffen, die die Oberflächenspannung erniedrigen, da hier das $\left(-\frac{d\sigma}{dc}\right)$ beträchtliche Werte annehmen kann.

Trotzdem bieten sich der experimentellen Bestimmung des Oberflächenüberschusses u nennenswerte Schwierigkeiten dadurch, daß die Trennungsfläche Flüssigkeit — Gas unter gewöhnlichen Ver-

[1]) Glyzerinlösungen hat Domke, Zuckerlösungen Grunmach untersucht, Abhandl. d. Kais. Norm.-Aich.-Komm. **3**, 41 u. 167 (1902); d. letzteren auch Plato, Abhandl. d. Kais. Norm.-Aich.-Komm. **2**, 1900.

Digitized by Google

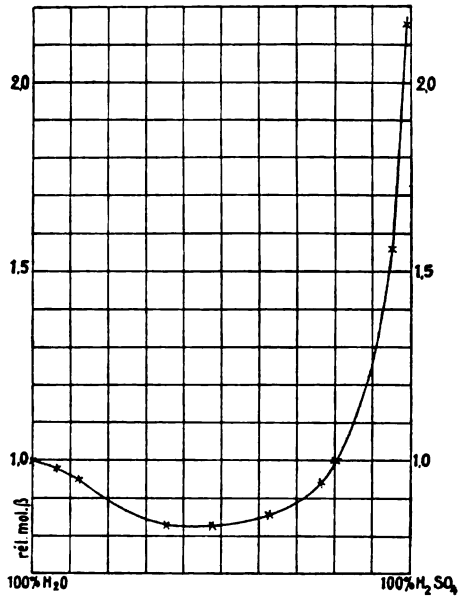


Fig. 14a.

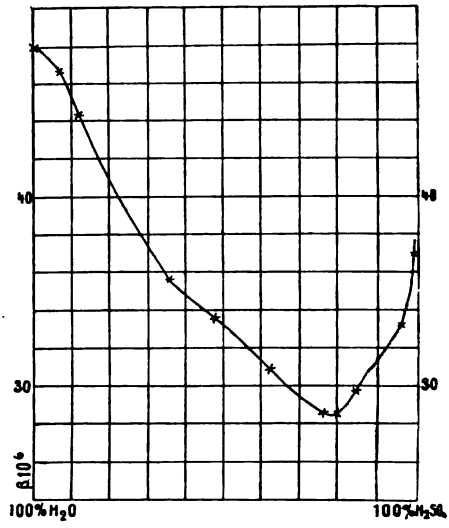


Fig. 14b.

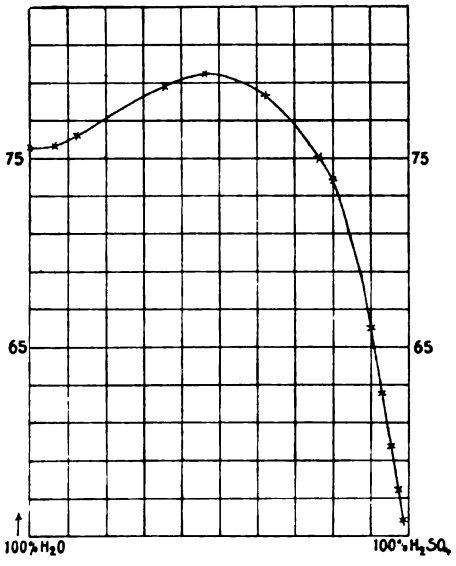


Fig. 14c.

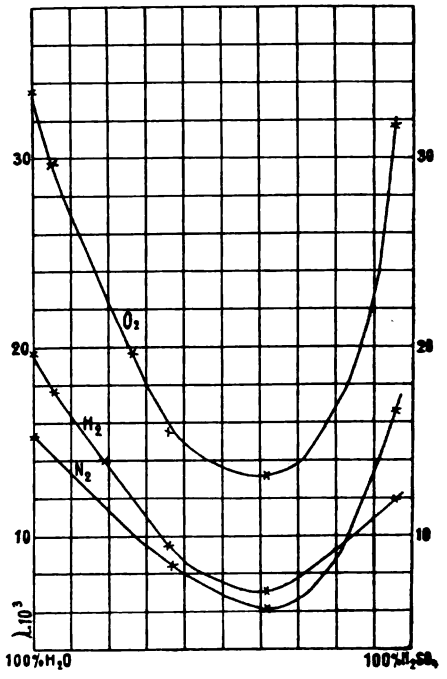


Fig. 14d.

Digitized by Google

hältnissen notwendig klein ist; die Leichtbeweglichkeit der Flüssigkeitsteile gegeneinander ist ja die wesentliche Eigenschaft des flüssigen Zustandes, sie führt zu einer raschen Herstellung der kleinsten Oberfläche und erschwert so jede Beobachtung der Adsorption.

Daher ist es noch nicht gelungen, quantitativ das Adsorptionsgesetz zu prüfen. Qualitativ wurde aber in mehreren Fällen nachgewiesen, daß Stoffe, die das σ stark erniedrigen, in der Oberfläche angereichert werden. Um die Oberfläche möglichst zu vergrößern und sie leicht von der Masse der Flüssigkeit trennen zu können, bringt man die zu untersuchende Lösung zum Schäumen, saugt den Schaum etwa durch einen Luftstrom in ein weites Gefäß und analysiert sowohl den Schaum wie die ursprüngliche Lösung. Die Dicke der Schaumwände wird nicht der Oberflächenschichtdicke entsprechen, und auch die Zeit, in der man den Schaum entstehen läßt, wird nicht ausreichen, um das Gleichgewicht sich einstellen zu lassen; man gewinnt also nur einen Beweis von dem Vorhandensein der Adsorption überhaupt, nicht von ihrer quantitativen Größe.

Miß Benson[1]) bestimmte in dieser Weise die Oberflächenkonzentration in einer wässerigen Amylalkohollösung, die von selbst stark schäumt; da das σ mit steigender Konzentration stark sinkt (siehe Fig. 11), muß der Oberflächenüberschuß positiv sein. Dies war auch der Fall:

der Schaum war 0,0394 molar,
die ursprüngliche Lösung 0,0375 „ .

Zawidzki[2]) hat ähnliche Versuche schon früher an wässerigen Salz- und Essigsäurelösungen angestellt. Da diese von selbst nicht schäumen, setzte er, was kaum ganz einwandfrei ist, etwas Saponin hinzu. Auch hier zeigte sich dem Fallen des σ entsprechend ein positiver Oberflächenüberschuß.

Es läßt sich jetzt fragen: wie ist nach der Adsorptionsgleichung

$$u = -\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc}$$

die Abhängigkeit des u von dem c? Grade für den Fall, daß das u groß wird, weil das $\frac{d\sigma}{dc}$ beträchtliche Werte annimmt, gilt ja in einem gewissen Bereiche die Gleichung $(\sigma_M - \sigma_L) = s\,c^{\frac{1}{n}}$, die eine Berechnung des $\frac{d\sigma}{dc}$ zuläßt.

---

[1]) Americ. Journ. of phys. Chem. **7**, 532 (1903).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 77 (1900) u. **42**, 612 (1903).

Digitized by Google

Es wird $$\frac{d\sigma}{dc} = -\frac{s}{n} c^{\frac{1}{n}-1},$$

also $$u = \frac{s}{n \cdot RT} c^{\frac{1}{n}} = \alpha c^{\frac{1}{n}}$$

wo α eine neue Konstante ist.

Wenn man die u-c-Kurve graphisch aufträgt mit den wahrscheinlichen Werten von $\frac{1}{n}$ (Tabelle 15), so erhält man offenbar eine Kurve, wie sie Fig. 12a darstellt, in der das $(\sigma_M - \sigma_L)$ durch u ersetzt ist. Der Oberflächenüberschuß steigt demnach in verdünnten Lösungen sehr stark an, um bei konzentrierteren nur mäßig zu wachsen.

Es mag vorweggenommen werden, daß diese Gleichung tatsächlich in weiten Grenzen die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Konzentration darstellt.

Es ist kein Zufall, daß bloß von wässerigen Lösungen gesprochen worden ist; nur bei Stoffen mit großem σ, wie bei Wasser, findet sich die starke Änderung des σ mit der Konzentration, nur hier tritt daher die Adsorption an der Oberfläche merkbar zu Tage.

Oberflächenzähigkeit und -festigkeit.

Eine Erscheinung, die früh bekannt wurde, und die auf das Engste mit der Adsorption zusammenhängt, ist die sog. Oberflächenzähigkeit und -festigkeit vieler Lösungen. Plateau[1]) ließ eine Magnetnadel einmal in der Oberfläche, einmal im Innern einer Flüssigkeit schwingen, behauptete, die Dämpfung sei eine verschiedene, und folgerte daraus, daß die Zähigkeit in der Oberfläche nicht dieselbe ist wie in der Flüssigkeit. In den folgenden Jahren wurde von den verschiedensten Forschern erörtert, wie weit eine solche Eigenschaft überhaupt vorhanden ist, und wie weit sie von Verunreinigungen usw. herrührt.

Durch die Versuche von Schütt[2]) vor allem wurden diese Phänomene in den Hauptpunkten geklärt. Bei reinen Flüssigkeiten existiert keine Oberflächenzähigkeit oder -festigkeit: eine in der Oberfläche schwingende Scheibe wird dort ebenso stark gedämpft wie in der Flüssigkeit. Läßt man aber eine Nadel, allgemein eine

---

[1]) Statique des liquides II. S. 44. Literatur vor allem bei Metcalf, Zeitschr. f. phys. Chem. **52**, 1 (1905).

[2]) Drud. Ann. **13**, 714 (1904).

Digitized by Google

nicht runde Fläche, in der Oberfläche schwingen, so kann jede Verunreinigung der Oberfläche die Schwingungen dort stärker dämpfen, als es im Innern der Flüssigkeit der Fall ist. Durch die Verunreinigung sinkt die Oberflächenspannung: bei Stoffen mit großem σ, wie Wasser, genügen hierzu schon sehr kleine Mengen, wie sie der auf die Oberfläche fallende Staub darstellt. Wenn die Nadel sich bewegt, wird vor ihr die Verunreinigung angehäuft, während hinter ihr eine reinere Oberfläche zurückbleibt. Die Spannung hinter der Nadel ist daher größer wie die vor ihr, woraus ein Zug nach rückwärts und ein Strömen der verunreinigten Flüssigkeit um den Rand der Nadel herum resultiert, wodurch die Bewegung der Nadel gebremst wird. So kann auf reinen Flüssigkeiten durch auf die Oberfläche fallenden Staub, bei Lösungen auch durch Verunreinigung der gelösten Stoffe eine Oberflächenzähigkeit erzeugt werden, wie sie Plateau beobachtet hat.

Man wird sie nur bei Flüssigkeiten mit großer Spannung finden, da nur dort überhaupt eine nennenswerte Verminderung der Spannung durch Verunreinigungen möglich ist und nur dort die Verunreinigung verhindert ist, unter der Nadel weg sich über die reinere Oberfläche auszubreiten; sie ist ja vielmehr gezwungen um den Rand der Nadel herum in einem gegen die Bewegung derselben gerichteten Sinn zu strömen. Eine solche Oberflächenzähigkeit wird auch nicht beobachtet werden, wenn man eine mittels eines Torsionsknopfes drehbare kreisförmige Scheibe in der Oberfläche schwingen läßt, da ja dann nirgends eine Anhäufung oder Verarmung an der Verunreinigung eintreten kann.

Es handelt sich hier um eine weitgehend von Zufälligkeiten abhängige Erscheinung, die durch Reinheit der verwendeten Stoffe und durch Fernhalten von Staub ausgeschaltet werden kann. Außerdem tritt aber bei den Lösungen einer großen Anzahl von Stoffen eine Oberflächenfestigkeit oder -zähigkeit auf, die sich nicht in dieser Weise erklären läßt und die eine durchaus regelmäßige wohldefinierte Eigenschaft der betreffenden Lösung ist. Die Stoffe, um die es sich handelt, zählen allerdings zu denen, deren Lösungen man nicht ohne Bedenken zu den gewöhnlichen Lösungen rechnen darf, z. B. Farbstoffe, Peptone u. a. Aber es wird später (siehe Teil B, III, a, 2) näher erörtert werden, daß man z. B. die vieler Lösungen Farbstoffe, und gerade auch der, die hier zu betrachten sind, als richtige, nicht als kolloide Lösungen auffassen darf, so daß eine Besprechung der Oberflächenfestigkeit hier schon durchaus am Platze ist.

Digitized by Google

Die Oberfläche einer frisch hergestellten, ziemlich konzentrierten Fuchsinlösung z. B. ist zunächst leichtbeweglich: ein Korkstückchen auf der Oberfläche folgt jedem Anstoß und eine Scheibe schwingt in ihr genau wie im Innern der Flüssigkeit. Schon im Laufe der ersten Stunde verändert die Oberfläche ihr Aussehen, statt glänzend zu reflektieren, wird sie matter, grauer und bekommt schließlich einen Stich ins Grüne. Das Korkstückchen gehorcht nicht mehr jedem Zwange, und der Torsionsknopf, durch den die Scheibe bewegt wird, muß um einen bestimmten Winkel gedreht werden, ehe die Scheibe folgt. Diese Festigkeit nimmt im Laufe der Zeit immer stärker zu, der Winkel, um den gedreht werden muß, wird immer größer. Da wir es mit einer Scheibe zu tun haben, kann eine solche durch die Verunreinigung der Oberfläche bewirkte Bremsung hier nicht die Ursache der Erscheinung sein; sie würde auch nicht erklären können, daß die Oberfläche längere Zeit einer endlichen Drehung die Wage hält. Es muß vielmehr eine feste Haut sich gebildet haben, die scherend am Scheibenrand angreift und, sobald die Torsion zu groß wird, reißt.

Die Festigkeit der Haut nimmt mit der Zeit immer langsamer zu, bis schließlich nach mehreren Stunden ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Dieser Endwert der Festigkeit wächst mit der Konzentration der Lösung. Ganz ähnlich wie das Fuchsin verhalten sich andere Farbstoffe, Methylviolett usw., ferner Peptone und andere Stoffe. Bei den Peptonen ist die Haut oft sehr elastisch, und ein auf der Oberfläche verschobenes Korkstückchen schnellt in seine ursprüngliche Lage zurück. Für diese Häutchen hat vor allem Metcalf[1]) nachgewiesen, daß der Sauerstoff keine Rolle bei der Bildung spielt, und da die Farbstoffe sich durchaus ähnlich verhalten, ist auch bei ihnen das Gleiche anzunehmen[2]).

Die zweckmäßigste Erklärung der Erscheinung dürfte die folgende sein: der gelöste Stoff erniedrigt die Oberflächenspannung; — Kristallviolett, das dem Methylviolett weitgehend gleicht, erniedrigt in einer Konzentration von 1 g im Liter die Spannung des Wassers von 75 dyn/cm auf 69,9 dyn/cm[3]); — er wird adsorbiert, und zwar um so stärker, je größer die Konzentration in der Lösung ist. Daß er an der Oberfläche fest wird, kann mehrere Ursachen haben. Einmal erstarren viele dieser Stoffe in konzentrierter Lösung zu Gallerten,

[1]) loc. cit. S. 76.

[2]) Dagegen ist die von Schütt (loc. cit. S. 76) vor allem untersuchte Hautbildung auf Quecksilber und geschmolzenen Metallen auf eine Oxydation zurückzuführen.

[3]) Freundlich u. Neumann Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. 3, 80 (1908).

Digitized by Google

worüber später noch Näheres zu sagen sein wird. Die Konzentration in der Oberfläche kann so groß werden, daß dies Erstarren eintritt, und da die Löslichkeit in der Oberfläche eine andere sein kann, als im Innern der Flüssigkeit, bleibt der feste Stoff dort bestehen. Wahrscheinlicher ist die Annahme, daß der adsorbierte Stoff in der Oberfläche reversible oder irreversible Umwandlungen in einen anderen schwer löslichen Stoff erfährt. In beiden Fällen wird man erwarten dürfen, daß die Festigkeit um so größer ist, je größer die Oberflächenkonzentration ist.

Man hätte so ein Maß für den Oberflächenüberschuß u und könnte seine Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung mit der nach der σ-c-Kurve zu erwartenden vergleichen. In der beistehenden Figur 15 sind als Abscissen die Konzentrationen der von

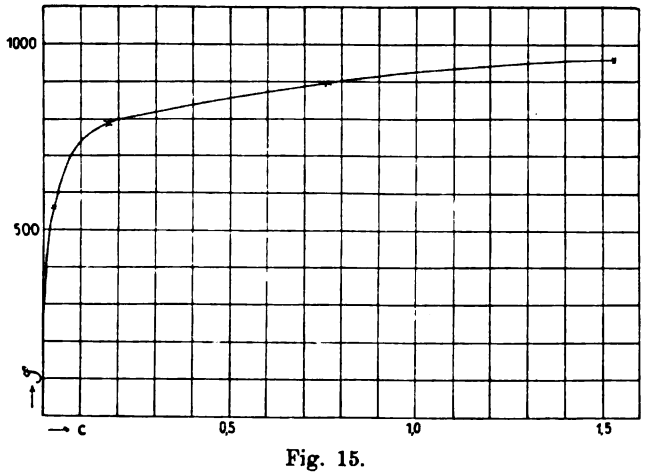


Fig. 15.

Rohde[1]) untersuchten Methylviolettlösung aufgetragen (und zwar Gramm im Liter), als Ordinaten die Winkel φ, die im Gleichgewicht ein Maß der Oberflächenfestigkeit sind. Die Kurve ähnelt durchaus der Kurve Fig. 12a. Sie läßt sich gut, ebenso wie die für Fuchsin, durch eine Gleichung der Form $\varphi = \alpha \cdot c^{\frac{1}{n}}$ darstellen, wo c die Konzentration, α und $\frac{1}{n}$ Konstanten sind.

Dies ist aber die auf S. 76 abgeleitete Gleichung für die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Konzentration der Lösung. Man kann also dasselbe graphische Verfahren anwenden, das zur Berechnung (der $\sigma_M - \sigma_L$)-c-Kurve (S. 65) benutzt wurde. Es ergab sich so folgende Tabelle:

[1]) Drud. Ann. **19**, 935 (1906).

Digitized by Google

Tabelle 16.

Methylviolett; $\alpha = 925$; $\frac{1}{n} = 0{,}139$. Zimmertemperatur.

c	φ (beob.)	φ (berech.)
0,035	560	590
0,173	790	730
0,765	890	890
1,530	960	970

Auch bei dem Fuchsin ist die Übereinstimmung befriedigend. Die für die Oberflächenverdichtung vermutete Beziehung ist also hier erfüllt.

Noch einiges mag als Bestätigung dieser auch schon von Rohde vertretenen Auffassung der Oberflächenfestigkeit angeführt werden: Die Oberflächenhaut verhält sich lichtelektrisch genau so, wie eine feuchte Schicht des festen Farbstoffs. In alkoholischen Lösungen bildet sich keine Haut; hier tritt auch keine merkbare Änderung der Spannung durch die Auflösung des Farbstoffes ein[1]). Für Peptonlösungen zeigte Metcalf, daß sie mit steigender Temperatur eine Abnahme der Oberflächenfestigkeit zeigen; es entspricht dies der Tatsache, daß die Adsorption meist (vor allem an Grenzflächen gegen ein gasförmiges Medium) mit steigender Temperatur abnimmt.

Da später bei Besprechung der kolloiden Lösungen auch die Oberflächenhäute wieder eine Rolle spielen, werden weitere Eigenschaften derselben dort betrachtet werden.

Die Herstellung reiner Oberflächen.

Bei dem großen Einfluß, den geringe Verunreinigungen auf die Oberflächenspannung ausüben können (siehe S. 49), ist es nicht erstaunlich, daß hier die größte Fehlerquelle für Messungen des σ steckt. Um nun bei reinen Flüssigkeiten jede Verunreinigung durch Staub zu umgehen, kann man nach einer von Röntgen[2]) vorgeschlagenen Methode dadurch eine immer frische Oberfläche erzielen, daß man die Flüssigkeit aus einem inneren Trichter aufsteigen und aus einem weiteren umhüllenden, äußeren Trichter abfließen läßt (siehe Fig. 16). Ein solcher Doppeltrichter gestattet auch an der stets sich erneuernden Oberfläche, sei es nach der Methode der Kapillarwellen oder der der Krümmungsmessung, die dynamische Oberflächenspannung zu bestimmen.

---

[1]) Freundlich u. Neumann loc. cit. S. 78.

[2]) Wied. Ann. **46**, 152 (1892).

Digitized by Google

Will man eine verunreinigte Oberfläche reinigen oder eine Lösung von einem spurweise vorhandenen Stoff befreien, der die Spannung erniedrigt, so kann man sich nach Nansen[1]) und Agnes Pockels[2]) auf zweierlei Weisen helfen: man streicht die Oberfläche immer wieder mit reinem Filtrierpapier ab, oder man filtriert durch Kohle. Bei letzterem Verfahren ist zu bedenken, daß unter Umständen die Konzentration einer Lösung geändert werden kann.

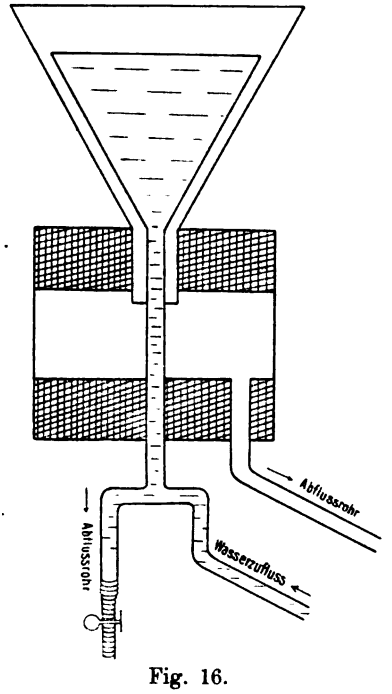


Fig. 16.

Häufig ist es erwünscht die Verunreinigung einer Oberfläche in bewußter Weise zu verändern. Es eignet sich nach Pockels Vorschlag folgende Anordnung dazu: man füllt die Flüssigkeit in einen rechteckigen Glastrog bis zum Rand und vergrößert oder verkleinert die Oberfläche durch gut eingepaßte, verschiebbare Glasstreifen. Diese müssen genügend hoch über die Flüssigkeitsoberfläche herausragen und oben völlig unbenetzbar sein. Verunreinigt man jetzt die Oberfläche etwa durch eine Fettsäure, so kann man durch Verschieben der Glasstreifen das verunreinigte Oberflächenstück nach Belieben vergrößern oder verkleinern.

Die Adsorptionsgeschwindigkeit in Lösung.

Obwohl man die Adsorption selbst nicht bequem zu messen vermag, so läßt sich ihre Geschwindigkeit doch verfolgen: es ist ja die Geschwindigkeit, mit der eine Oberfläche altert, mit der die statische Oberflächenspannung erreicht wird, nichts anderes als der Ausdruck dafür, wie rasch der gelöste Stoff an der Oberfläche adsorbiert wird. Messungen dieser Art sind zwar nicht in großer Anzahl und systematisch ausgeführt worden, immerhin genügen die vorhandenen, um einen Einblick in diesen Vorgang zu gewinnen. In der Fig. 17 ist die anfängliche Änderung des σ einer Natriumoleatlösung mit

[1]) Norw. Northpolar-Exped. Scient. papers. Heft **10**, 1900.
[2]) Nature **43**, 437 (1891), **46**, 418 (1892); **48** 152 (1893); **50**, 223 (1894).

Digitized by Google

der Zeit (in Minuten) nach Versuchen von Milner[1]) dargestellt: man sieht, wie zuerst ein sehr schneller Abfall erfolgt, der rasch dem Grenzwert zuführt, und zwar ist der Abfall um so steiler je konzentrierter die Lösung ist. Es hält schwer, in diesem Fall einen einfachen analytischen Ausdruck für diesen zeitlichen Verlauf zu gewinnen, zumal da die ersten Werte mit außerordentlich großen Fehlern behaftet sind; der Charakter der Kurve ist aber durchaus logarithmisch.

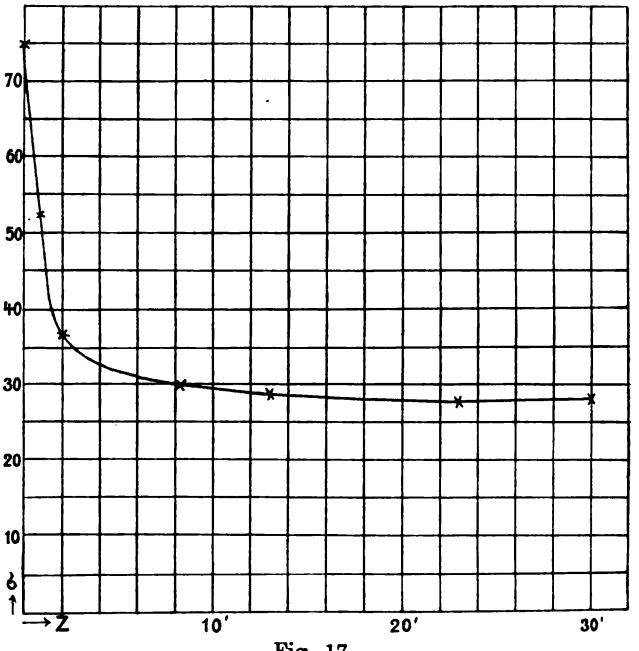


Fig. 17.

Man wird fragen, ob sich bei der Bildung der festen Oberflächenhäute auch noch die Eigentümlichkeiten der Adsorptionsgeschwindigkeit werden erkennen lassen. Es ist aber zu bedenken, daß man die Adsorptionsgeschwindigkeitskurven nur verzerrt und verschoben wird wiederfinden können, da zu der Geschwindigkeit der Adsorption noch die des Erhärtens tritt. Wie sehr letztere in Frage kommt, geht daraus hervor, daß, ehe sich die richtige Oberflächenfestigkeit feststellen läßt, eine Oberflächenzähigkeit vorausgeht: d. h. die in der Oberfläche schwingende Scheibe folgt zwar der Drehung des Torsionsknopfes, aber ihre Bewegung ist gedämpft. Ehe die Haut fest wird, ist sie also breiartig.

[1]) loc. cit. S. 52.

Digitized by Google

Tatsächlich gleichen aber die Kurven, die die Geschwindigkeit der Hautbildung auf einer Fuchsinlösung darstellen (nach Rohde[1]) sehr weitgehend den Adsorptionsgeschwindigkeitskurven. Auch hier die anfänglich sehr rasche Veränderung, die in scharfer Krümmung zum schließlichen Zustand führt, auch hier erfolgt die anfängliche Veränderung um so schneller, je konzentrierter die Lösung ist; in Fig. 18 sind als Abscissen die Zeiten (in Stunden), als Ordinaten die zu der angegebenen Zeit gefundenen Winkel φ eingetragen, bei denen die Haut gerade zerriß. Von den Adsorptionsgeschwindigkeitskurven (Fig. 17) unterscheiden sich diese durch die viel längeren Zeiten und dem Wendepunkt am Anfang. Es dürfte aber angehen, dies der Erhärtungsgeschwindigkeit zuzuschreiben.

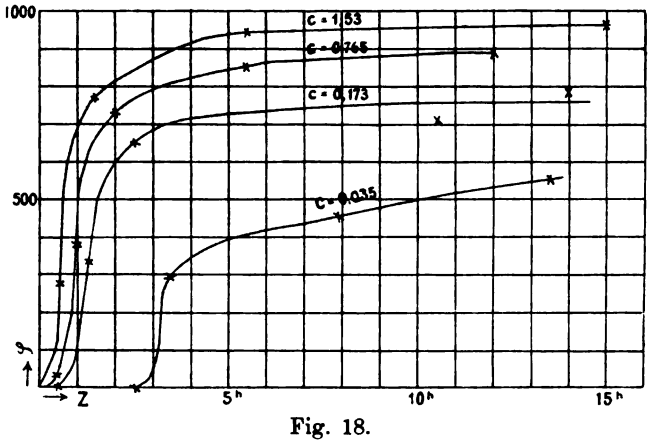


Fig. 18.

Ob die Adsorptionsgeschwindigkeit, wie man sie beobachtet, wirklich die Geschwindigkeit ist, mit der sich das Adsorptionsgleichgewicht einstellt, ist fraglich. Es ist durchaus möglich, ja wahrscheinlich, daß sich dieses letztere sehr schnell einstellt und daß das, was man mißt, eine Diffusionsgeschwindigkeit ist. Es würde ja durch die Adsorption ein in der Nähe der Oberfläche befindlicher Bereich an gelöstem Stoff verarmen und in diesen Raum hinein müßte letzterer dann nachdiffundieren.

Die Adsorption von Gasen.

Bisher sollte der Gasraum konstant bleiben und nur die Konzentration in der Lösung sich ändern. Der zweite zu betrachtende Fall war der, daß die Flüssigkeit selbst praktisch unverändert

[1]) loc. cit. S. 79.

Digitized by Google

bleibt, dafür die Zusammensetzung des Gasraumes variabel ist. Dieser Fall wird sich nicht sehr oft verwirklicht finden: Quecksilber in verschiedenen Gasen dürfte ihm aber ziemlich nahe kommen.

Er unterscheidet sich in einem Punkte deutlich vom ersten: hat man etwa eine wässerige Lösung irgend welcher Art, so kann man ohne weiteres annehmen, daß der gelöste Stoff in kleiner Menge gegen das Lösungsmittel vorhanden ist, er also die Oberflächenspannung Wasser-Wasserdampf beeinflußt. Hat man aber statt Quecksilber - Quecksilberdampf z. B. Quecksilber in Luft (vom Atmosphärendruck), so kann man nicht mehr gut von einer Veränderung der Spannung Quecksilber-Quecksilberdampf durch Luft sprechen, sondern wir haben als zweite Phase die Luft, in der etwas Quecksilberdampf gelöst ist, und somit eine neue Spannung Quecksilber-Luft.

Es ist ohne weiteres einzusehen, daß die Betrachtung auf S. 51, die zu der Adsorptionsgleichung führte, auch hier gültig bleibt, wenn man für den osmotischen Druck den Partialdruck des Gases setzt, dessen Veränderung mit der Änderung der Oberflächenspannung verknüpft ist. Betrachtet man nur die schwer zu verflüssigenden Gase, so gelten für sie, mögen sie einen kleinen Bestandteil oder den Hauptanteil der Gasphase ausmachen, die Gasgesetze. Man erhält so die Formel

$$u = -\frac{p}{RT}\frac{d\sigma}{dp}$$

wo p der Partialdruck ist.

Es gilt also der Satz: nimmt die Oberflächenspannung mit steigendem Partialdruck eines Gases zu, so ist die Flüssigkeitsoberfläche an diesem Gase verarmt, nimmt sie dagegen mit steigendem Partialdruck ab, so ist das Gas an der Oberfläche verdichtet. Auch hier gelten aber, wenn auch weniger stark, die Bedenken, die auf S. 52 bezüglich der quantitativen Gültigkeit der Gleichung ausgesprochen wurden.

Quantitativ ist diese Formel auch noch nicht geprüft worden, wohl aber ist manches bekannt, woraus sich eine Abhängigkeit der Spannung vom Partialdruck eines Gases und somit eine Adsorption ergibt.

Einmal sollte im Vakuum bei einer reinen Flüssigkeit die Oberflächenspannung einen von der Zeit völlig unabhängigen Wert zeigen,

Digitized by Google

da ja keine in endlichen Zeiten erfolgende Adsorption eintreten kann. Dies ist der Fall.

Stöckle[1]) hat nach der Methode der Krümmungsmessung (S. 20) die Oberflächenspannung von reinem Quecksilber in einem Vakuum von 0,0004—0,0010 mm bestimmt: die Spiegelbilder, deren Größe auf dem Tropfen gemessen wurde, blieben vom Anfang an (ca. nach 5 Sekunden) völlig unverändert; an 67 Beobachtungen an verschiedenen Tropfen ergab sich für 15° im Mittel ein $\sigma = 436$ dyn/cm, zwischen den beiden äußersten Werten war eine Differenz von 6 dyn/cm. Eötvös[2]) fand ein durchaus ähnliches Verhalten für das σ des Wassers im Vakuum.

Beobachtete man aber den Quecksilbertropfen in einer Gasatmosphäre, so trat auch bei diesem reinen Quecksilber und bei ängstlichem Fernhalten leicht flüchtiger, fettartiger Stoffe, die die Spannung erniedrigen könnten, ein anfängliches Altern der Oberfläche ein. Bei allen von Stöckle untersuchten Gasen (H_2, O_2, N_2, CO_2, trockne und feuchte Luft) war die anfängliche Spannung Quecksilber-Gas größer als die Spannung Quecksilber-Quecksilberdampf; dieser große Wert sank im Laufe von 30—50 Minuten auf einen konstanten Wert, der so groß oder kleiner war als der im Vakuum gefundene Wert. Die nachfolgende Tabelle läßt dieses Verhalten deutlich erkennen:

Tabelle 17.

Gasatmosphäre	σ (gleich nach dem Herstellen der Oberfläche)	σ (nach 60', Endwert)
Vakuum (15°)	436 dyn/cm	436 dyn/cm
Wasserstoff (21°)	470 „	434 „
Sauerstoff (25°)	478 „	432 „
Stickstoff (16°)	489 „	438 „
Kohlensäure (19°)	480 „	436 „
Trockne Luft (17°)	476 „	429 „
Feuchte Luft (17°)	481 „	429 „

Da die Gase sorgfältig gereinigt waren, auch jeder Fettdampf ferngehalten wurde, und das Quecksilber selbst so zuverlässig war, daß es im Vakuum kein Altern zeigte, so kann diese zeitliche Veränderlichkeit nur darauf zurückgeführt werden, daß die Gase selbst an der Oberfläche verdichtet werden.

---

[1]) loc. cit. S. 31.
[2]) loc. cit. S. 36.

Digitized by Google

Für diese Auffassung spricht noch folgendes: in jedem Gase ist die Verdichtungsgeschwindigkeit charakteristisch und der zeitliche Verlauf ist durchaus dem ähnlich, der z. B. bei dem Altern der Oberfläche von Natriumoleatlösungen (Fig. 17) beobachtet wurde. In der beistehenden Figur 19 sind als Abscissen die Zeiten in Minuten, die σ als Ordinaten eingetragen, und zwar in Kurve 1 für Quecksilber in feuchter Luft. Außer dieser Kurve 1 nach Versuchen von Stöckle, ist noch Kurve 2 eingetragen: es sind dieses Versuche von Grunmach[1]) mit sehr reinem Quecksilber in feuchter Luft nach der Kapillarwellenmethode. Die Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Stöckle ist derart, daß man nicht wird annehmen wollen, daß eine zufällige Verunreinigung an dem Sinken

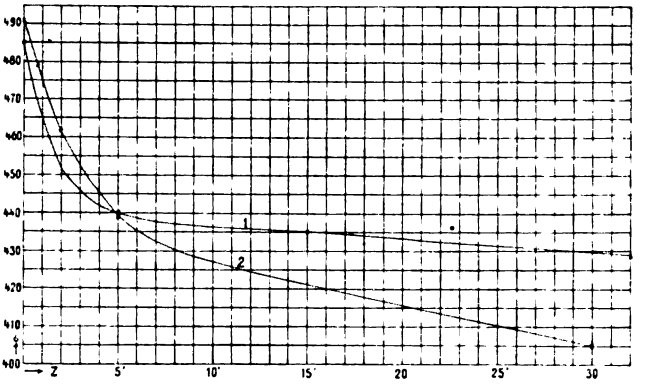


Fig. 19.

des σ die Schuld tragen soll. Die Verdichtungsgeschwindigkeit ist am größten bei Wasserstoff und Sauerstoff, sehr viel geringer bei Kohlensäure und noch geringer bei Stickstoff.

Falls sie wirklich die Gase kennzeichnet, so muß man erwarten, daß man in Wasserstoff und Sauerstoff noch größere Anfangswerte des σ finden muß, als sie Stöckle beobachtet hat, wenn man an einer noch frischeren Oberfläche mißt; beim Stickstoff und der Kohlensäure darf dies dagegen nur wenig ausmachen. G. Meyer[2]) hat das σ nach der Methode der schwingenden Strahlen (S. 14) bestimmt, bei der die Zeit zur Ausbildung der Oberfläche während des Messens Bruchteile von Sekunden beträgt; und zwar waren seine Versuche relative, es wurde alles auf den Wert 436 dyn/cm für Quecksilber

[1]) Drud. Ann. **9**, 1280 (1902).
[2]) Wied. Ann. **66**, 523 (1898).

Digitized by Google

im Vakuum bezogen. Die nachfolgende Tabelle zeigt, daß die auf Grund der Versuche von Stöckle gehegten Erwartungen, durchaus bestätigt wurden.

Tabelle 18.

Gas	σ (schwingende Strahlen)	σ (Krümmung an frischer Oberfläche)
Wasserstoff	554 dyn/cm	470 dyn/cm
Sauerstoff	504 „	478 „
Kohlensäure	487 „	480 „
Stickstoff	496 „	489 „

Folgende Punkte sprechen also für die Verdichtung der Gase an der Oberfläche:

1) Es tritt ein Altern derselben ein, das im Vakuum nicht statt hat.

2) Die Änderung der Oberflächenspannung mit der Zeit zeigt denselben Verlauf, wie dort, wo gelöster Stoff an der Oberfläche adsorbiert wird, und die Verdichtungsgeschwindigkeit hängt in charakteristischer Weise von Eigenschaften der Gase ab.

Daß die Spannung des Quecksilbers mit steigendem Druck der Gase sinkt, wie das nach dem Adsorptionsgesetz der Fall sein muß, dafür liegt nur eine bejahende Angabe für Luft von Kundt[1]) vor.

Der allgemeine Fall, daß das Gas in der Flüssigkeit weitgehend löslich ist, bringt nichts Neues: wächst der Gasdruck, so muß auch die Konzentration des Gases in der Lösung wachsen; ändert sich also das σ in einem Sinn mit dem Gasdruck, so muß es sich in demselben Sinn mit der Konzentration in der Lösung ändern. Die Adsorptionsgleichung

$$u = -\frac{p}{RT}\frac{d\sigma}{dp}$$

bleibt demnach unverändert bestehen. Da das Henry'sche Gesetz gelten muß — die Formel ist ja nur unter dieser Voraussetzung abgeleitet (S. 52) — so ist leicht einzusehen, daß es gleichgültig ist, ob man die Änderung des σ auf den Partialdruck oder die Konzentration in der Lösung bezieht.

Die Verdichtung der Gase an Quecksilberoberflächen und der Umstand, daß die kondensierten Gase sehr kleine Oberflächenspannungen haben (siehe Tabelle 2 u. S. 30), lassen erwarten, daß das σ von Gaslösungen mit steigendem Gasdruck abnehmen muß. Kundt[1]) hat die Oberflächenspannung nach der Steighöhenmethode für verschiedene Gaslösungen (Alkohol, alkoholische Chlorkalziumlösung,

[1]) Wied. Ann. **12**, 538 (1881).

Digitized by Google

Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Wasser und die Gase Wasserstoff, Kohlensäure, Luft) bei steigendem Gasdruck (bis zu 150—200 kg pro qcm) untersucht und tatsächlich gefunden, daß das σ in allen Fällen mit steigendem Gasdruck abnimmt; und zwar ist, was mit Späterem (siehe S. 97) durchaus übereinstimmt, das $\frac{d\sigma}{dp}$ für Luft und Kohlensäure größer wie für Wasserstoff. Die σ-p-Kurve ist gegen die p-Achse schwach konvex, was ja auch sonst meistens der Fall ist, wenn eine Erniedrigung des σ statthat (siehe S. 64).

Im Einklang hiermit stehen Versuche über die Oberflächenspannung von Gaslösungen, die Bönicke[1]) angestellt hat. Nach Kundt sinkt das σ des Wassers gegen Luft auf die Drucksteigerung von einer Atmosphäre um etwa 1 %. Um so viel größer ist nach Bönicke die Spannung luftfreien Wassers gegen das Vakuum verglichen mit der Spannung eines mit Luft gesättigten Wassers gegen die Atmosphäre. Auch Lösungen von Kohlensäure, Stickoxydul und Schwefelwasserstoff in Wasser zeigten Erniedrigungen der Oberflächenspannung des reinen Wassers von 1—3 %. (Die Temperatur war 18°).

Es liegen keine Angaben darüber vor, wie sich eine frische Wasseroberfläche gegen Luft verhält; man möchte aber für wahrscheinlich halten, nach Analogie mit den oben erwähnten Versuchen von Stöckle und Meyer an Quecksilber, daß diese dynamische Oberflächenspannung merklich größer ist, als die statisch gemessene. Bei allen Methoden, bei denen frische Oberflächen mit der Atmosphäre in Berührung stehen, ist daher die Möglichkeit zu berücksichtigen, daß man auch zu große Spannungen finden kann, die größer sind als die größten, unter den reinsten Bedingungen gemessenen statischen. Es ist deshalb, wie Stöckle[2]), Meyer[3]) und Kalähne[4]) mit Recht betonen, nicht notwendig die größte Oberflächenspannung die richtigste; für den reinen Stoff ist eindeutig die im Vakuum gefundene Spannung definiert, die womöglich nach einer dynamischen Methode bei Ausschluß jeden Fremdstoffes gemessen wurde. In allen anderen Fällen muß man in der erörterten Weise statische und dynamische Spannung unterscheiden.

---

[1]) Über den Einfluß adsorbierter Gase auf die Oberflächenspannung des Wassers. Dissertation, Münster, 1905.

[2]) loc. cit. S. 31.

[3]) loc. cit. S. 86.

[4]) loc. cit. S. 26.

Digitized by Google

Die Geschwindigkeit des Aufstiegs in kapillaren Röhren.

Décharme[1]) hat diesen Vorgang sehr eingehend untersucht. Er ist, wie sich erwarten läßt, ziemlich verwickelt: die treibende Kraft, die sich proportional dem Abstand der jeweiligen Höhe von der maximalen Steighöhe ändert, hat ja nicht nur die variable Reibung in den Röhren zu überwinden, sondern muß auch die Flüssigkeit von außen hereinsaugen usw. In erster Annäherung ist der Verlauf logarithmisch, aber es tritt unverkennbar eine weitere Wirkung hervor, die die Geschwindigkeit des Aufstiegs mit der Annäherung an das Gleichgewicht stärker herabsetzt, als es eine logarithmische Formel fordert. Erst eine Gleichung mit drei Konstanten gibt die beobachteten Werte innerhalb der Fehlergrenzen wieder.

II. Die Trennungsfläche fest-gasförmig.

Die Oberflächenspannung fest-gasförmig; Allgemeines.

Alle Meßmethoden für die Spannung flüssig-gasförmig versagen bei der Trennungsfläche fest-gasförmig; sie setzen ja durchweg die Leichtbeweglichkeit der Flüssigkeitsteilchen gegeneinander voraus. Tatsächlich ist mit Sicherheit noch nie eine Oberflächenspannung fest-gasförmig [abgekürzt $\sigma(s-g)$] gemessen worden. Man darf aber doch nicht daran zweifeln, daß eine solche Größe besteht.

Folgende Beobachtung allein ist dafür schon beweisend: wie kleine Tröpfchen einen größeren Dampfdruck haben als große und daher sich vereinen, so findet man auch, daß kleine Kristalle wegdampfen und einen größeren Kristall bilden. Dies kann man z. B. bei kleinen Kristallen von Schwefel, Schwefeltrioxyd u. a. bemerken, die sich in einem evakuierten Gefäß befinden. Auf eine kalte Wand niedergeschlagener Kampferdampf zeigt diese Erscheinung deutlich. Reinders[2]) erwähnt gelegentlich, daß frischzerriebene Mischkristalle von Jod- und Bromquecksilber beim Erwärmen in die beständige Form sich umwandeln; läßt man das Pulver aber an der Luft liegen, so wird es dunkler und die Umwandlung verläuft viel langsamer. Auch diese Beobachtung läßt sich nach Ostwald[3]) dadurch erklären, daß die kleinen Kristalle sich durch Destillation

[1]) Ann. de chim. et de phys. (4) **27**, 228 (1872); **29**, 415 u. 564 (1872); (5) **1**, 145 u. 318 (1873).

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **32**, 494 (1900).

[3]) Lehrb. d. allgem. Chem. II, (3) 89.

Digitized by Google

zu größeren vereinigt haben. Da man den größeren Dampfdruck kleiner Tropfen durch den Einfluß der Oberflächenspannung erklärt, wird man ebenso zur Erklärung des größeren Dampfdrucks kleiner Kristalle eine Oberflächenspannung fest-gasförmig annehmen müssen.

Falls man den Betrag bestimmen könnte, um den sich der Dampfdruck kleiner Kristalle von dem großer unterscheidet — etwa indem man die in beiden Fällen bei gleicher Oberfläche verdampften Mengen vergleicht — so könnte man nach der Formel von W. Thomson (S. 48) das σ (s — g) feststellen.

Zu der Existenz eines σ (s—g) führen noch andere Betrachtungen; so folgende von Quincke[1]) angestellte Überlegung, die in erster Linie für amorph-feste Körper gilt: die Oberflächenspannung flüssig-gasförmig steigt allgemein mit sinkender Temperatur. Wenn nun die Flüssigkeit stetig in einen amorph-festen Körper — eine Flüssigkeit mit sehr großer, innerer Reibung — übergeht, muß man auch annehmen, daß die Oberflächenspannung bestehen bleibt, ja daß sie zunehmend größere Werte erhält, wenn sie sich auch wegen der großen Zähigkeit nicht äußern kann. Für Kristalle ist diese Betrachtung nicht so bündig; es ist aber bei dem unstetigen Übergang in die feste Form nichts vorhanden, was dafür spräche, daß die Oberflächenspannung verschwindet; es werden nur ihre Wirkungen durch die gerichteten Kräfte im Kristall weitgehend modifiziert.

Ebenso kann man für amorph-feste Stoffe die Überlegung von Hulshof (S. 13) als gültig annehmen und daraus auf die Existenz einer Oberflächenspannung schließen.

Auch das Auftreten von Sphärokristallen kann man dafür anführen, daß eine Oberflächenspannung fest-gasförmig existiert.

Man wird demgemäß ein σ (s — g) annehmen, das größer ist, als die Spannung desselben Stoffes im geschmolzenen Zustand, weil man ja den festen Stoff durch Abkühlen des flüssigen erhält. Das Produkt aus Spannung und Oberfläche ist die Oberflächenenergie. Die Spannung würde sich, wie bei Flüssigkeiten, darin äußern, daß die festen Körper bestrebt sind, eine möglichst kleine Oberfläche einzunehmen, soweit die innere Reibung und die kristallinischen Kräfte dem nicht entgegenstehen. Es werden vor allem die Erscheinungen hier eine Rolle spielen, bei denen es nicht auf die Leichtbeweglichkeit der Teile der nicht gasförmigen Phase ankommt: das ist der schon erwähnte größere Dampfdruck kleiner fester Körper und die Adsorption der Gase an Oberflächen.

[1]) Wied. Ann. 2, 145 (1877).

Digitized by Google

Die Adsorption von Gasen an festen Oberflächen; Allgemeines.

Während es schwer hält, Flüssigkeiten eine so große Oberfläche zu erteilen, daß man die Verdichtung des Gases an ihrer Oberfläche unmittelbar an einer Druckänderung des Gases erkennt, gibt es wohl feste Gebilde mit so stark entwickelter Oberfläche, daß der genannte Vorgang sich ohne weiteres bemerkbar machen kann. Tatsächlich wurde er schon 1777 von Scheele und Fontana[1]) gleichzeitig beobachtet: letzterer schreckte eine ausgeglühte und so von Gasen befreite Kohle unter Quecksilber ab und brachte sie dann in ein über Quecksilber abgesperrtes Gasvolum; das Gas wurde von der Kohle adsorbiert und das Quecksilber stieg entsprechend in die Höhe. Nachdem eine Reihe Forscher die Angaben der genannten bestätigt und erweitert hatten, führte de Saussure[2]) eine eingehendere Untersuchung aus, die die Hauptmerkmale der Erscheinung festlegte. Die späteren Arbeiten von Chappuis[3]), Kayser[4]) und Joulin[5]) vor allem lehrten die quantitative Seite der Vorgänge besser kennen; leider erstrecken sich ihre und andere Versuche nicht auf hinreichend viel verschiedene Gase und feste Körper, so daß hier noch manche Lücke bestehen geblieben ist. Neuerdings hat Dewar[6]) die starke Adsorption durch Kokosnußkohle bei tiefer Temperatur dazu benutzt, um sehr hohe Vakua zu erzeugen, wodurch die Aufmerksamkeit wieder auf diese Erscheinungen gelenkt worden ist.

Besonders starke Adsorptionen lassen sich bei sehr porösen Körpern wie Kohle (Holzkohle, Knochenkohle u. a.), Meerschaum, Tripel u. a. m. erkennen. Daß man an den weitaus meisten Oberflächen fester Körper Gasverdichtung nachweisen kann, läßt sich vor allem durch Benetzungsversuche zeigen, die erst an einer späteren Stelle erörtert werden sollen.

Da es sich im Folgenden zunächst nur um amorph-feste Stoffe handelt, so kann man ohne weiteres dieselben Betrachtungen wie für die Verdichtung eines Gases an einer flüssigen Oberfläche (S. 83) anstellen. Es wird sich nur fragen: wie weit entspricht die beobachtete Adsorption den Gesetzen, die man auf Grund der Oberflächenspannungstheorie erwarten darf?

---

[1]) Siehe bezüglich der älteren Literatur Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. 1. Aufl. I, S. 778; ferner auch Chappuis, Wied. Ann. 8, 1 (1879).

[2]) Gilb. Ann. 47, 113 (1814).

[3]) Wied. Ann. 8, 1 (1879); 12, 161 (1881) u. 19, 21 (1883).

[4]) Wied. Ann. 12, 526 (1881); 14, 450 (1881).

[5]) Ann. de chim. et de phys. (5) 22, 397 (1881).

[6]) Proceed. Roy. Soc. 74, 122 u. 127 (1904).

Digitized by Google

Die Adsorptionsisotherme.

Die Adsorption wird folgendermaßen gemessen: der feste adsorbierende Stoff wird zuerst durch Erhitzen und gleichzeitiges Evakuieren von bereits adsorbierten Gasen befreit; dann läßt man eine in einem kalibrierten Rohr abgemessene Gasmenge zu, wartet bis keine weitere Aufnahme des Gases stattfindet, und bestimmt Druck und Volum des Gases von neuem. Wenn man nacheinander immer größere Mengen Gases zuführt, läßt sich bequem die Ab-

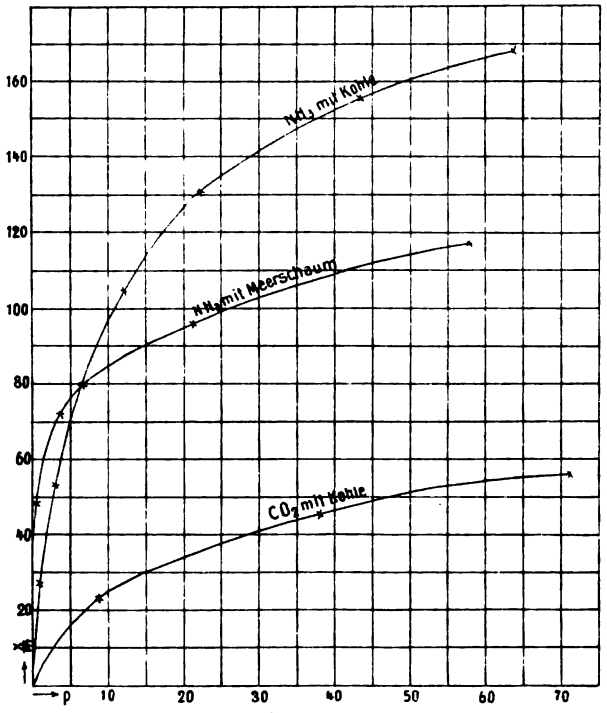


Fig. 20a.

hängigkeit der adsorbierten Menge vom Druck feststellen, während Menge und Eigenschaften des adsorbierenden Stoffes unverändert bleiben.

Soll es sich bei dieser Adsorption tatsächlich um die Erscheinung handeln, wie man sie als Folgerung aus der Theorie der Oberflächenspannung fester Körper erwarten darf, so muß man fordern, daß sich gut definierte Adsorptionsgleichgewichte einstellen. Schon die Versuche von de Saussure erlauben den Schluß, daß dies der Fall ist. Abgesehen davon, daß bei allen Gasen (außer Sauerstoff), ein bestimmter Endzustand eintrat, ergaben Versuche mit einem Stück

Digitized by Google

Meerschaum und verschiedenen Gasen bei der Wiederholung dieselben Werte, obwohl der Meerschaum inzwischen für die Adsorption einer Reihe anderer Gase benutzt worden war. Joulin hat ausdrücklich die Frage nach dem Gleichgewicht geprüft und gezeigt, daß man zu genau demselben Endzustand gelangt, mag man mit dem Druck an- oder absteigen (siehe übrigens S. 99).

Ist die Adsorption die erwartete Oberflächenerscheinung, so darf man für die Abhängigkeit der adsorbierten Menge vom Druck eine Kurve vermuten, wie sie Fig. 12a darstellt; es soll mit andern Worten die auf S. 76 abgeleitete Gleichung $u = \alpha p^{\frac{1}{n}}$ gelten, in der nur für die Konzentration c der Druck p gesetzt ist.

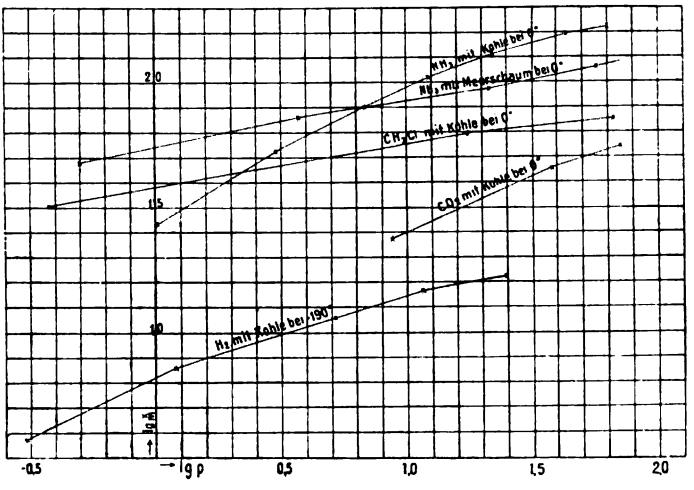


Fig. 20b.

Dies trifft nun durchaus zu; in Fig. 20a sind Versuche von Chappuis an Kohlensäure und Ammoniak bei 0° dargestellt. Als Adsorbens dienten mehrere Gramme Kohlestäbchen aus Pfaffenhutholz und Meerschaum. Als Abscissen sind die Drucke p in Zentimeter Quecksilber, als Ordinaten die auf 0° und 76 cm Quecksilber reduzierten Gasvolume, die von 1 g Kohle adsorbiert werden, aufgetragen; es sind dies die Werte $\frac{x}{m}$, wo x die gesamte adsorbierte Gasmenge und m die Kohlenmenge ist. Man darf jedenfalls $\frac{x}{m}$ der an der Oberflächeneinheit vorhandenen Gasmenge $\bar{x}$ proportional setzen. Das $\bar{x}$ ist nicht ohne weiteres gleich dem u. Letzteres ist ja der pro Flächeneinheit vorhandene Oberflächen-

Digitized by Google

überschuß; es muß also von dem $\bar{x}$ die normale, d. h. ohne Adsorption, an der Oberfläche vorhandene Gasmenge $\bar{b}$ abgezogen werden

$$u = \bar{x} - \bar{b}.$$

Nun darf aber, da, wie man später sehen wird, die Dicke der adsorbierten Schicht sehr klein ist, das $\bar{b}$ neben dem $\bar{x}$ vernachlässigt werden. Es ist also das $\bar{x}$ praktisch gleich dem u, folglich das $\frac{x}{m}$ in erster Annäherung dem u proportional.

Es gilt somit die Gleichung

$$\frac{x}{m} = \alpha\, p^{\frac{1}{n}}.$$

Dies ersieht man aus Fig. 20b, in der $\lg \frac{x}{m}$ und $\lg p$ als Koordinaten verwandt sind; und zwar sind nicht nur die auch in Fig. 20a dargestellten Fälle von CO_2 und NH_3 an Kohle wiedergegeben, sondern auch einige weitere Adsorptionskurven: Chlormethyl an Kohle nach Chappuis[1]) und Wasserstoff an Kohle nach Travers[2]). Die $\lg \frac{x}{m}$-$\lg p$-Kurven sind praktisch gerade, wenn auch eine konkave Neigung zur $\lg p$-Achse oft unverkennbar ist (siehe auch S. 65).

Wenn man nach dem auf S. 65 beschriebenen graphischen Verfahren α und $\frac{1}{n}$ bestimmt, so erhält man z. B. für die Adsorption von NH_3 an Meerschaum folgende Tabelle.

Tabelle 19.

Ammoniak an Meerschaum bei 0°.

$\alpha = 54{,}83.$ $\qquad \frac{1}{n} = 0{,}184.$

p	$\frac{x}{m}$ (beob.)	$\frac{x}{m}$ (berech.)
0,500	48,3	48,3
3,713	72,3	69,8
21,50	95,3	96,4
57,56	117	116

Für alle untersuchten Gase und feste, adsorbierende Stoffe hat sich eine Gleichung der genannten Gestalt als gültig erwiesen. Da sie bei gegebener Temperatur den Zusammenhang zwischen Druck und adsorbierter Menge beschreibt, kann man sie als Adsorptionsisotherme bezeichnen.

---

[1]) Wied. Ann. **19**, 29 (1883).

[2]) Proc. Roy. Soc. **78**, A, 9 (1906).

Digitized by Google

Bei vielen schwach adsorbierbaren Gasen wird von verschiedenen Autoren z. B. Mülfarth[1]) angegeben, daß die Adsorption dem Verteilungssatz von Henry folge, nur gehe die gerade $\frac{x}{m}$-p-Linie nicht durch den Nullpunkt, wie sie sollte, sondern schneide die positive $\frac{x}{m}$-Achse in einem anderen Punkt. Hier ist es wohl richtiger anzunehmen, daß bei sehr kleinen Drucken man das gekrümmte Ansteigen vom Nullpunkt aus finden würde, und daß der nahezu gerade Ast dem entspricht, den man sonst bei höheren Drucken beobachtet.

Was nun die Eigenschaften der Konstanten α und $\frac{1}{n}$ betrifft, so zeichnet sich der Adsorptionsexponent $\frac{1}{n}$ dadurch aus, daß er bei gegebener Temperatur verhältnismäßig nur wenig von der Natur des Gases und des Adsorbens abhängt. Wie man aus der nachfolgenden Tabelle ersieht, liegen die Werte meist zwischen 0,2 und 0,6.[2])

Tabelle 20.

$t = 0^0$; nur bei der Adsorption von CO_2 durch Glaspulver 22^0.

Adsorbens	Gas	$\frac{1}{n}$	Beobachter
Kohle	Kohlensäure	0,394	Chappuis
„	Ammoniak	0,437	„
„	Schwefeldioxyd	0,324	„
„	Chlormethyl	0,122	„
Meerschaum	Ammoniak	0,184	„
„	Schwefeldioxyd	0,515	„
„	Chlormethyl	0,240	„
Glaspulver	Kohlensäure	0,66	Mülfarth
„	Ammoniak	0,53	„
„	Stickoxydul	0,49	„
„	Schwefeldioxyd	0,28	„

[1]) Drud. Ann. **3**, 328 (1900).

[2]) Bei schwer verdichtbaren Gasen (H_2, N_2, O_2) scheinen, wenn Versuche von Joulin zutreffend sind, die Werte von $\frac{1}{n}$ viel höher zu liegen, um 1 herum: hier würde also der Henrysatz gelten. Der konkaven Neigung der $\lg \frac{x}{m}$-$\lg p$-Kurve entsprechend (siehe S. 94) ist bei niedrigen Drucken der Anstieg steiler, das $\frac{1}{n}$ größer, z. B. für eine Adsorption von CO_2 nach Chappuis zwischen 0,3 und 5 cm Quecksilber $\frac{1}{n} = 0{,}84$.

Digitized by Google

Es entspricht diese geringe Veränderlichkeit des $\frac{1}{n}$ der Tatsache, daß es auch bei der σ-c-Kurve weitgehend konstant bleibt (siehe Tabelle 15, S. 67).

Als charakteristisch für Gas und festen Stoff ist deshalb vor allem die Konstante α anzusehen, die ja nichts anders ist als die beim Drucke 1 cm Quecksilber unter den jeweiligen Bedingungen adsorbierte Gasmenge. Sie eignet sich besonders dazu, die Adsorption bei verschiedenen Gasen unter sonst konstanten Verhältnissen zu vergleichen. Es ergibt sich hierbei die Regel, daß ein Gas um so stärker adsorbiert wird je leichter es zu verdichten ist, je stärker es kompressibel ist. So wird Helium bei weitem am wenigsten adsorbiert; auch bei einer Temperatur von -205^0 wird es nur wenig von Kohle aufgenommen. Stärker adsorbiert werden Wasserstoff und die andern Edelgase. Dann folgen Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäure, Stickoxydul, Schwefeldioxyd, Ammoniak, die Dämpfe organischer Stoffe u. a. m. Für die Gase liegen eine hinreichend große Anzahl vergleichbarer Werte vor; für die Dämpfe hat zwar Hunter[1]) eine beträchtliche Menge von Beobachtungen gesammelt, die aber wenig genau sind und gerade das wichtige Gebiet kleiner Drucke vernachlässigen.

Die nachfolgende Tabelle enthält eine Anzahl einander entsprechender Werte, die aber keine α-Werte sind, da viele Messungen nicht bis zu so niedrigen Drucken ausgedehnt sind, und man zu weit hätte extrapolieren müssen; es sind vielmehr die Werte von $\frac{x}{m}$ für $p = 10$ cm Quecksilber verglichen. Daneben stehen die Werte der kritischen Temperatur ϑ, die einen ungefähren Überblick über die Verdichtbarkeit geben.

Tabelle 21.

$t = 0^0$.

Adsorbens	Gas	$\frac{x}{m}$ [3])	ϑ	Beobachter
Kohle (Rhamnus frangula)	Wasserstoff	0,3	-243^0	Joulin [2])
„ „ „	Stickstoff	1,5	-146^0	„
„ „ „	Sauerstoff	ca. 2	-118^0	„
„ „ „	Kohlensäure	20	$+31^0$	„
„ „ „	Ammoniak	50	$+130^0$	„

[1]) Journ. chem. Soc. **5**, 160 (1867); **6**, 186 (1868); **8**, 73 (1870); **9**, 769 (1871); **10**, 649 (1872).

[2]) Sind auch die Versuche wahrscheinlich wenig zuverlässig, so gestatten sie doch einen Überblick über die Größenordnung.

[3]) Die Werte sind beob. nicht berech.

Digitized by Google

Adsorbens	Gas	$\frac{x}{m}$	ϑ	Beobachter
Kohle (Pfaffenhutholz)	Kohlensäure	24,9	+ 31°	Chappuis
„ „	Ammoniak	95,1	+130°	„
„ „	Schwefeldioxyd	73,6	+155°	„
„ „	Chlormethyl	57,7	+142°	„
Meerschaum	Ammoniak	84,5	+130°	„
„	Schwefeldioxyd	24,3	+155°	„
„	Chlormethyl	27,1	+142°	„
Glaspulver	Kohlensäure	1	+ 31°	Mülfarth
„	Ammoniak	9	+130°	„
„	Stickoxydul	1	+ 36°	„
„	Schwefeldioxyd	6	+155°	„

Dieser Zusammenhang zwischen Verdichtbarkeit und Adsorbierbarkeit läßt sich im einzelnen aus den vorangehenden Betrachtungen nicht ableiten. Wohl aber ist folgendes plausibel: je weniger ideal ein Gas ist, um so stärker variabel ist seine Dichte mit dem Druck und zwar in dem Sinn, daß sie zunimmt, um so stärker kann sich auch das Dichtegefälle an einer Grenzfläche mit steigendem Druck ändern, um so mehr auch die Grenzflächenspannung (siehe S. 13).

An einer späteren Stelle soll noch eine etwas eingehendere Erklärung gegeben werden (siehe Teil A, IV). Hier sei nur noch daran erinnert, daß auch bei den Versuchen von Kundt (S. 87) die Oberflächenspannung an der Grenze Flüssigkeit-Gas mit steigendem Gasdruck bei Luft und Kohlensäure weit stärker abnahm, als bei Wasserstoff; bei ersteren ist also auch die Adsorption viel größer.

Bei dem festen adsorbierenden Stoff muß ein Dreifaches berücksichtigt werden: seine Menge, Oberfläche und chemische Natur. Es fehlt leider an Versuchen, bei denen unter sonst gleichen Bedingungen nur die Menge des Adsorbens variiert worden wäre. Da aber die Resultate der verschiedenen Autoren, die alle mit Holzkohle in verschiedenen Mengen arbeiteten, durch dieselbe Gleichung sich ausdrücken lassen, so folgt daraus, was fast selbstverständlich scheint, daß im Gleichgewicht die adsorbierte Menge der Menge des Adsorbens proportional ist, wie das in der Benutzung der Größe $\frac{x}{m}$ zum Ausdruck kommt.

Es wäre theoretisch wichtig, wenn man die Oberfläche des Adsorbens weitgehend ändern könnte und nachweisen würde, daß die adsorbierten Mengen mit dieser proportional wachsen. Dies ist nur

Digitized by Google

beschränkt möglich, da die stark adsorbierenden Stoffe ihre große Oberfläche Bedingungen verdanken, die man noch nicht ganz nach Belieben zu ändern vermag. Die künstliche Vergrößerung durch Zerreiben ist nicht so wirksam und die dadurch bei einem Adsorbens verursachte Oberflächenvergrößerung nur gering. Immerhin wäre es ein unwillkommener Widerspruch mit der Theorie der Oberflächenverdichtung gewesen, wenn sich eine Angabe von de Saussure als richtig erwiesen hätte, daß sogar eine Abnahme der adsorbierten Menge statthat, wenn man Kohlestückchen pulverisiert. Chappuis[1]) zeigte aber, daß diese Angabe irrtümlich ist, und daß tatsächlich pulverisierte Kohle mehr Gas adsorbiert als in Form größerer Stücke.

Wie stark die Adsorption von der chemischen Natur des Adsorbens abhängt, läßt sich nach den bisherigen Versuchen mit Sicherheit nicht sagen. Bei einem Vergleich der absoluten Werte der adsorbierten Mengen kommt es noch sehr darauf an, daß das Adsorbens bei Beginn der Adsorption möglichst gasfrei ist; je mehr dies der Fall ist, je höher man das Adsorbens vor dem Versuch erhitzt, je stärker man es evakuiert hat, um so größer sind die adsorbierten Mengen [2]).

Sind die Absolutwerte des $\frac{x}{m}$ auch wenig zuverlässig, so scheint doch aus ihnen hervorzugehen, daß bezüglich der Reihenfolge, in der die Gase adsorbiert werden, der Einfluß der Eigenschaften des Gases den des Adsorbens weit überwiegt; wie aus Tabelle 21 hervorgeht, ist bei so verschiedenen Stoffen wie Kohle, Meerschaum, Glaspulver die Reihenfolge der Gase, auch ihre quantitative Folge, in erster Annäherung dieselbe. Das Gleiche lehrten die Versuche von de Saussure an Kohle, Meerschaum, von Baerwald[2]) an verschiedenen Kohlesorten u. a. m. Es ist nicht ausgeschlossen, daß in Grenzfällen eine Beziehung gilt

$$\left(\frac{\alpha_{\text{Kohle}}}{\alpha_{\text{Glas}}}\right)_A = \left(\frac{\alpha_{\text{Kohle}}}{\alpha_{\text{Glas}}}\right)_B = \ldots$$

wo A, B . . . verschiedene Gase bedeuten und die Werte von α als Maß der Adsorption dienen.

Ein solche Beziehung ist aber nur als eine häufig geltende Regel anzusehen, von der Ausnahmen immer eintreten müssen, allein schon, weil ja die Werte des $\frac{1}{n}$ merklich variieren (siehe Tabelle 19);

[1]) Wied. Ann. **12**, 163 (1881).

[2]) Siehe Baerwald, Drud. Ann. **23**. 84 (1907).

Digitized by Google

an und für sich ist es ferner durchaus wahrscheinlich, daß die Natur des festen Körpers bei der Änderung des σ mit dem Gasdruck mitspricht. Eine weitgehende Unabhängigkeit von der Natur des Adsorbens sagt dagegen, daß die Änderung, die die Oberflächenschicht in ihrem dem Gasraum zuliegenden Teil bei steigendem Druck erfährt, viel größer ist als die, welche die in der festen Phase liegende Schicht durchmacht.

In diesem Zusammenhang ist zu bemerken, daß nach der hier verfolgten Theorie der Adsorption das $\frac{d\sigma}{dp}$ für die Adsorption maßgebend ist, und daß es daher nicht genügt, daß die Oberfläche groß ist. Es wäre durchaus denkbar, daß ein fester Stoff eine sehr große Oberfläche hat, daß sich aber seine Spannung gegen das Gas mit steigendem Druck des letzteren nur wenig ändert. Die Adsorption ist dann trotz der großen Oberfläche klein.

Versuche über die Adsorption aus Gemischen mehrerer Gase hat schon de Saussure angestellt; sind sie auch nur qualitativ, so geht doch aus ihnen bereits die wichtige Tatsache hervor, daß ein Gas ein zweites adsorbiertes zu verdrängen vermag. Einige quantitative Versuche vor allem mit Kohlensäure und Wasserstoff bezw. Stickstoff hat Joulin ausgeführt, leider ohne die Abhängigkeit vom Druck zu verfolgen. Immerhin kann man aus seinen Ergebnissen folgendes herauslesen: die Adsorption vollzieht sich bei Gemischen langsamer als bei reinen Gasen; das endgültige Gleichgewicht ist oft erst nach Tagen erreicht; es werden immer beide Gase adsorbiert, das allein stärker adsorbierbare aber auch im Gemisch viel stärker.

Unter diesen Versuchen sind einige, die zeigen, daß auch bei diesen Gemischen ein Gleichgewicht erreicht wird: aus einem Gemisch von H_2 und CO_2 wurde derart adsorbiert, daß die zurückbleibende Gasatmosphäre 38,36 % CO_2 und 61,44 % H_2 enthielt; das adsorbierte Gasvolum bestand aus 284 ccm CO_2 und 24 ccm H_2 (auf 0^0 und 76 cm Quecksilber bezogen); in einem anderen Fall wurde eine mit Wasserstoff beladene Kohle in eine Kohlensäure-Wasserstoffatmosphäre geeigneter Zusammensetzung gebracht; als das Gleichgewicht sich praktisch eingestellt hatte, enthielt die Gasatmosphäre 40,54 % CO_2 und 59,36 % H_2, während das adsorbierte Gas aus 268 ccm CO_2 und 27 ccm H_2 bestand.

Die Luft verhält sich natürlich auch wie ein Gasgemisch, und zwar wird, wie schon Tabelle 21 andeutet, mehr Sauerstoff als Stickstoff adsorbiert. Da dies mehr oder weniger für alle festen

Digitized by Google

Oberflächen gilt, so wird man überall auf ihnen eine größere Konzentration des Sauerstoffs vermuten und darauf gefaßt sein, daß dort stärkere Oxydationswirkungen auftreten als in der freien Luft. Es mag als Beispiel ein Versuch von Dewar[1]) erwähnt werden,

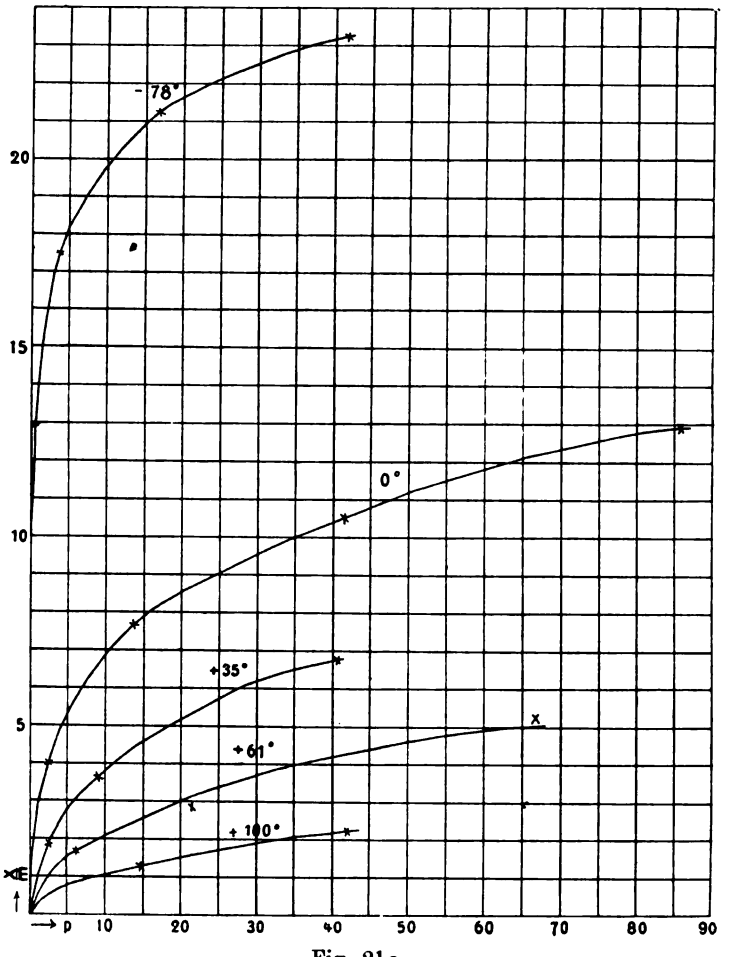


Fig. 21a.

nach dem bei —190° die von Kohle adsorbierte Luft 56 % Sauerstoff enthält.

Bei einem Gemisch von Adsorbentien wird die Adsorption wohl so verlaufen, als ob ein einziger adsorbierender Stoff vorhanden ist, dessen Eigenschaften nach der Mischungsregel aus

[1]) Proc. Roy. Soc. 74, 126 (1904).

Digitized by Google

denen der Komponenten zu berechnen sind. Versuche dieser Art liegen nicht vor.

Es wäre noch einiges über die Adsorption von Dämpfen, speziell in der Nähe des Sättigungsdruckes zu bemerken; dies wird aber besser im Anschluß an die Benetzungserscheinungen erörtert[1]) (S. 177).

Die Abhängigkeit der Adsorption von der Temperatur.

Man verdankt Travers[2]) eine zuverlässige Untersuchung der Adsorption der Kohlensäure durch Kohle bei verschiedenen Temperaturen. Die früheren Versuche, vor allem von Joulin[3]) brauchen nur ergänzend hinzugezogen zu werden. In Fig. 21a sind die Ergebnisse von Travers mit $\frac{x}{m}$ und p als Koordinaten dargestellt, und

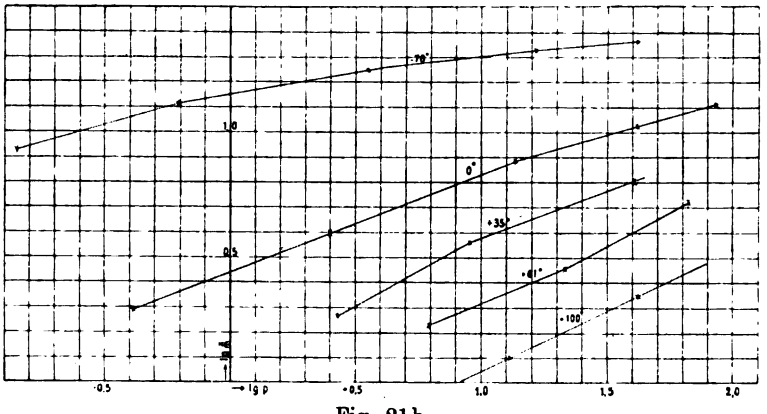


Fig. 21b.

zwar ist $\frac{x}{m}$ wieder das unter vergleichbaren Bedingungen von derselben Kohlenmenge adsorbierte Gasvolum und p der Druck in cm Quecksilber. In Fig. 21b finden sich dieselben Ergebnisse mit $\lg \frac{x}{m}$ und lg p als Koordinaten. Man sieht, die Adsorptionsisotherme $\frac{x}{m} = \alpha p^{\frac{1}{n}}$ ist für alle Temperaturen erfüllt (nur bei —78° ist die $\lg \frac{x}{m}$-lg p-Kurve bei kleinen Drucken deutlich konkav gegen die lg p-Achse).

[1]) Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Versuche von Zwaardemaker (Kon. Akad. v. Wetenschap. Amsterdam **1907**, S. 116 u. 120) über die Verdichtung von Gerüchen auf festen Oberflächen sich auf eine Adsorption werden zurückführen lassen.

[2]) loc. cit. S. 94.

[3]) loc. cit. S. 91.

Digitized by Google

Die adsorbierten Mengen nehmen mit steigender Temperatur ab; es ändert sich nicht nur das α sondern vor allem auch das $\frac{1}{n}$ [1]).

In der nachfolgenden Tabelle sind zur Ergänzung die $\frac{x}{m}$ Werte nach der Adsorptionsformel berechnet, und zwar für den gleichen Druckbereich, d. h. es sind bei —78° die kleineren Drucke fortgelassen.

Tabelle 22.

$t = -78°$; $\alpha = 14{,}29$; $\frac{1}{n} = 0{,}133$			$t = 0°$; $\alpha = 2{,}96$; $\frac{1}{n} = 0{,}333$		
p	$\frac{x}{m}$ (beob.)	$\frac{x}{m}$ (berech.)	p	$\frac{x}{m}$ (beob.)	$\frac{x}{m}$ (berech.)
0,02	4,09	—	0,41	1,94	2,21
0,14	8,45	—	2,51	3,94	3,99
0,62	12,94	13,4	13,74	7,65	7,00
3,52	17,48	16,9	41,64	10,49	10,1
16,54	21,24	20,5	85,86	12,97	12,9
41,84	23,26	23,1			
$t = 35°$; $\alpha = 1{,}236$; $\frac{1}{n} = 0{,}461$			$t = 61°$; $\alpha = 0{,}721$; $\frac{1}{n} = 0{,}479$		
2,68	1,84	1,94	6,22	1,69	1,69
8,95	3,61	3,38	21,50	2,86	3,02
40,68	6,44	6,78	66,82	5,29	5,23

$t = 100°$; $\alpha = 0{,}324$; $\frac{1}{n} = 0{,}518$

p	$\frac{x}{m}$ (beob.)
14,83	1,27
42,00	2,23

Aus dieser Tabelle wie aus Fig. 21 b läßt sich ersehen, daß das α mit steigender Temperatur sinkt, während das $\frac{1}{n}$ zunimmt. Es ist eine doppelte Temperaturabhängigkeit zu betrachten: einmal kann man p konstant halten und die bei verschiedenen Temperaturen adsorbierten Mengen vergleichen; die Kurven, die man so erhält, bezeichnet Ostwald [2]) als Isopneumen; oder man berücksichtigt Iso-

[1]) Fig. 21a läßt ferner erkennen, wie leicht bei geringer Adsorption (z. B. bei 100°) für größere Drucke die $\frac{x}{m}$-p-Kurve als Grade aufgefaßt werden kann, die nicht durch den Nullpunkt geht (vergl. S. 95).

[2]) Lehrbuch d. allgem. Chem. II, 3, S. 226.

Digitized by Google

steren, d. h. man läßt die adsorbierte Menge $\frac{x}{m}$ konstant und vergleicht die Drucke bei verschiedenen Temperaturen. Fig. 21 b gibt qualitativ zu erkennen, daß für die Isopneumen eine einfache Beziehung gelten muß: es schneiden die Graden Stücke auf den Ordinaten aus, die ja den Temperaturabständen proportional sind. Es gilt also für einen Druck p

$$\lg\left(\frac{x}{m}\right)_t = \lg\left(\frac{x}{m}\right)_o - \zeta_1 t$$

wo ζ_1 eine Konstante ist. Für einen zweiten Druck p_2 existiert ein verschiedenes ζ_2, und zwar wachsen die ζ gradlinig mit sinkendem lg p: die Graden strahlen fächerartig auseinander. Man hat also allgemein

$$\lg\left(\frac{x}{m}\right)_t = \lg\left(\frac{x}{m}\right)_o - (\zeta - \xi \lg p)\, t$$

oder

$$\left(\frac{x}{m}\right)_t = \left(\frac{x}{m}\right)_o e^{-(\zeta - \xi \lg p)\, t}$$

Um die Gleichung rechnerisch zu prüfen, gleicht man erst die experimentell gefundenen $\lg \frac{x}{m}$ — lg p-Graden nach dem oben (S. 66) beschriebenen graphischen Verfahren aus. Dann bestimmt man für verschiedene lg p die $\lg \frac{x}{m}$-t-Kurven; diese neue Gradenschar wird wieder ausgeglichen und so die ζ_1, ζ_2 usw. und $\lg\left(\frac{x}{m}\right)_o$ erhalten. Die ζ - lg p-Grade gibt schließlich das ζ und ξ. In dieser Weise ergaben sich

$$\zeta = 0{,}00958 \text{ und } \xi = 0{,}00264.$$

Für einen Druck von 10 cm Quecksilber erhielt man z. B. folgende Tabelle:

Tabelle 23.

t	$\frac{x}{m}$ (beob.)	$\frac{x}{m}$ (ausgeglichen)	$\frac{x}{m}$ (berech.)
— 78 °	27,5	26,9	28,9
0 °	9,43	8,92	8,34
35 °	5,33	4,96	4,75
61 °	2,94	3,15	3,14
100 °	1,49	1,49	1,68

Die Übereinstimmung ist eine genügende, wenn man den großen Temperaturbereich und die immer noch beträchtliche Unsicherheit der $\frac{x}{m}$-Werte bedenkt.

Digitized by Google

Für die Isosteren gewinnt man keine solche einfache Beziehung; die lg p - t-Kurven für konstante $\frac{x}{m}$ sind steil aufsteigende. gegen die t-Achse konkave Linien.

Einen bessern Einblick in die Bedeutung von Isopneumen und Isosteren und vor allem einen Zusammenhang zwischen den empirisch gefundenen konstanten ζ und ξ und den Konstanten α und $\frac{1}{n}$ der Adsorptionsformel gewinnt man, wenn man diese nach t differentiiert. Man findet

$$\frac{d\left(\frac{x}{m}\right)}{dt} = p^{\frac{1}{n}} \frac{d\alpha}{dt} + \alpha \frac{1}{n} p^{\frac{1}{n}-1} \frac{dp}{dt} + \alpha p^{\frac{1}{n}} \ln p \frac{d\frac{1}{n}}{dt}. \quad (1)$$

Für die Isopneumen ist $\frac{dp}{dt} = 0$; folglich

$$\frac{d\left(\frac{x}{m}\right)}{dt} = p^{\frac{1}{n}} \frac{d\alpha}{dt} + \alpha p^{\frac{1}{n}} \ln p \frac{d\frac{1}{n}}{dt}. \quad (2)$$

Differentiiert man die oben empirisch gefundene Formel

$$\lg\left(\frac{x}{m}\right)_t = \lg\left(\frac{x}{m}\right)_0 - (\zeta - \xi \lg p)\, t$$

nach t, so ergibt sich bei konstantem p

$$\frac{d\left(\frac{x}{m}\right)}{dt} = -\frac{x}{m}\left(\frac{\zeta}{\lg e} - \xi \frac{\lg p}{\lg e}\right) \quad (3)$$

wo e die Basis der natürlichen Logarithmen ist. Ferner gilt, da $\lg \alpha_t = \lg \alpha_0 - \zeta\, t$, die Gleichung

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\alpha \frac{\zeta}{\lg e}. \quad (4)$$

Setzt man (4) in (2) ein und ersetzt ln p durch $\frac{\lg p}{\lg e}$, so erhält man

$$\frac{d\left(\frac{x}{m}\right)}{dt} = -\alpha p^{\frac{1}{n}}\left(\frac{\zeta}{\lg e} - \frac{\lg p}{\lg e}\frac{d\frac{1}{n}}{dt}\right)$$

$$= -\frac{x}{m}\left(\frac{\zeta}{\lg e} - \frac{\lg p}{\lg e}\frac{d\frac{1}{n}}{dt}\right) \quad (5)$$

Vergleicht man (5) mit (3), so sieht man, daß

$$\frac{d\frac{1}{n}}{dt} = \xi \quad (6)$$

und aus (4) ergibt sich $-\frac{d \lg \alpha}{dt} = \zeta$.

Digitized by Google

Es ist auch aus der Betrachtung von Fig. 21 b leicht ersichtlich, daß die Änderung $\lg \frac{x}{m}$ (der Ordinate) mit der Temperatur sich aus zwei Beträgen zusammensetzt: einmal dem durch die Verschiebung bedingten $\frac{d \lg \alpha}{d t}$, und dann dem durch die Drehung erzeugten $\lg p \frac{d \frac{1}{n}}{d t}$.

Wenn man jetzt die Gleichung der Isosteren ableiten will, so muß man $\frac{d \frac{x}{m}}{d t} = 0$ setzen; es ergibt sich dann aus (1)

$$\frac{d p}{d t} = - \frac{n p}{\alpha} \frac{d \alpha}{d t} - n p \ln p \frac{d \frac{1}{n}}{d t}.$$

Ersetzt man $\frac{d \alpha}{d t}$ durch $- \frac{\alpha \zeta}{\lg e}$, $\ln p$ durch $\frac{\lg p}{\lg e}$, $\frac{d \frac{1}{n}}{d t}$ durch ξ, und dividiert man durch p, so ergibt sich

$$\frac{d \lg p}{d t} = n (\zeta - \xi \lg p). \qquad (7)$$

Während, wie aus (3) ersichtlich ist, $\frac{d \lg \frac{x}{m}}{d t} = \text{konst.}$ ist, die Isopneumen also Grade sind, ist $\frac{d \lg p}{d t}$ nicht konstant; es ist um so größer, je niedriger die Temperatur ist (dann ist n größer) und je kleiner der Druck (dann ist $\lg p$ negativ). In Übereinstimmung steigen die $\lg p$-t-Kurven steil an, um sich später von der $\lg p$-Achse abzubiegen.

Es bleibt noch zu erörtern übrig, wie sich die Temperaturkoeffizienten $\left(- \frac{d \lg \alpha}{d t}\right)$ und $\frac{d \frac{1}{n}}{d t}$ von Gas zu Gas und von Adsorbens zu Adsorbens verändern.

Da, wie schon erwähnt (S. 95), bei gegebener Temperatur die Natur des festen Stoffes auf die Reihenfolge, in der die Stoffe adsorbiert werden, meist nur einen geringen Einfluß ausübt, ist es durchaus wahrscheinlich, daß die Temperaturkoeffizienten der Adsorption von der Natur des festen adsorbierenden Stoffes weitgehend unabhängig sind.

Die einzigen Versuche, die sich vergleichen lassen, sind die von Joulin für CO_2 an Kohle (Rhamnus frangula) in einem Temperatur-

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF
Digitized by Google

bereich von -13^0 bis $+254^0$ und die oben erwähnten Versuche von Travers. Bei Joulin berechnet man ein $\xi = \frac{d\frac{1}{n}}{dt} = 0{,}0036$, während sich auf S. 103 aus den Traversschen Versuchen ein $\xi = 0{,}0026$ ergab.

Die Untersuchungen früherer Autoren reichen nicht aus, um die Frage zu entscheiden, ob das ζ und ξ sehr stark mit der Natur der Gase variiert oder nicht. Nur eine Regelmäßigkeit dürfte sich jetzt schon herauslesen lassen: gelegentlich der Tabelle 19 (S. 94) wurde darauf hingewiesen, daß die schwer verdichtbaren Gase so viel größere Werte des $\frac{1}{n}$ hätten, als die leichter verdichtbaren. Nun nehmen aber, wie die Beziehung zwischen $\frac{1}{n}$ und t lehrt, die Werte für $\frac{1}{n}$ mit der Temperatur zu und bei 250^0 hat die Kohlensäure nach Joulin einen Wert für das $\frac{1}{n}$, der nicht allzu stark von dem von demselben Forscher bei 0^0 beobachteten Wert für Wasserstoff liegt. Tatsächlich sinkt auch umgekehrt der Wert für Wasserstoff, wenn man sich seiner kritischen Temperatur nähert; bei -190^0 ist $\frac{1}{n} = 0{,}315$.

Es hat also den Anschein, als ob die Werte für $\frac{1}{n}$ noch näher aneinander liegen würden, wenn man die Gase bei übereinstimmenden Temperaturen vergliche.

Die Adsorptionswärme.

Da die Adsorption mit steigender Temperatur abnimmt, so ist nach dem Prinzip von van't Hoff und Le Chatelier zu erwarten, daß sie mit einer Wärmeentwicklung vor sich geht. Dies ist der Fall. Schon de Saussure[1]) hat ein Steigen der Temperatur bei der Adsorption von Gasen beobachtet, später dann auch Mitscherlich[2]), Favre[3]), Chappuis[4]), Mülfarth[5]), Bitter[6]) u. a. Außer Kohle kamen als Adsorbentien vor allem

[1]) loc. cit. S. 91.
[2]) Ann. de chim. et de phys. (3) **7**, 18 (1843).
[3]) Ann. de chim. et de phys. (5) **1**, 209 (1874).
[4]) Wied. Ann. **19**, 21 (1883).
[5]) loc. cit. S. 95; dort auch weitere Literatur.
[6]) Über die Erwärmung von Textilfasern in Gasen. Dissertation. Würzburg. 1906.

Digitized by Google

Meerschaum, Asbest (Chappuis), Glasperlen (Mülfarth) und Fasern (Bitter) in Betracht.

Quantitative Versuche haben Favre, Chappuis und Dewar vor allem angestellt. Aber die Versuche von Dewar z. B. gestatten keine weiteren Rechnungen, da es sich bei ihnen um integrale Adsorptionswärmen handelt; er geht von den nicht eindeutig definierten Anfangsbedingungen aus — möglichst gasfreie Kohle und reines Gas — und läßt adsorbieren, bis der Atmosphärendruck erreicht ist. Diese Adsorptionswärme gleicht etwa einer Lösungswärme.

Charakteristischer ist die differentiale Adsorptionswärme, die etwa einer Verdünnungswärme entspricht; es ist die Wärmemenge, welche beim Übergang von einem Gleichgewichtszustand zwischen Adsorbens und Gas zu einem andern Gleichgewichtszustand (mit anderem Gasdruck und anderer adsorbierter Menge) entwickelt wird.

Aber auch mit dieser Betrachtungsweise ist die Adsorptionswärme noch nicht ausreichend definiert; man unterscheidet zweckmäßig folgende Fälle: die adsorbierte Menge kann bei den verschiedenen Drucken und Temperaturen als konstant betrachtet werden, es ändert sich bloß der mit dieser gegebenen adsorbierten Menge in Gleichgewicht stehende Gasdruck. Diese isosterische Adsorptionswärme entspricht der Verdampfungswärme: die eine Phase hat unveränderliche Zusammensetzung, in der andern ändert sich der Druck.

Umgekehrt kann aber auch der Druck bei variablem $\frac{x}{m}$ und variabler Temperatur als konstant angesehen werden, dann ändert sich die adsorbierte Menge mit der Temperatur bei gegebenem Gasdruck. Diese isopneumatische Adsorptionswärme gleicht ihrerseits einer Reaktionswärme in einem kondensierten System: die Zusammensetzung der einen Phase ändert sich, während der Druck in der andern praktisch konstant bleibt.

Für die isosterische Adsorptionswärme wird man unbedenklich eine Betrachtung anwenden, die der bei der Ableitung der Gleichung von Clapeyron und Clausius entspricht. Man habe eine an einem Adsorbens adsorbierte Gasmenge solcher Grösse, daß bei der Adsorption von einem weiteren Mol das $\frac{x}{m}$ als unverändert gelten darf; mit diesem $\frac{x}{m}$ stehe ein Druck p im Gleichgewicht. Bei einer

Digitized by Google

um d T höheren Temperatur habe man dasselbe $\frac{x}{m}$, aber einen um d p größeren Druck. Für die so pro Mol Gas definierte Adsorptionswärme q gilt ganz wie bei einer Verdampfung

$$-q = R T^2 \frac{d \ln p}{d T} \qquad (1)$$

Für $\frac{d \ln p}{d T}$ hat man aber Gleichung (7) S. 105

$$\frac{d \ln p}{d T} = \frac{n}{\lg e} (\zeta - \xi \lg p),$$

die für konstantes $\frac{x}{m}$ und variables p gilt, also hier zutrifft. Setzt man den Ausdruck in die obere Gleichung ein, so erhält man

$$-q = \frac{n R T^2}{\lg e} (\zeta - \xi \lg p) \qquad (2)$$

Leider hat Chappuis die Adsorption nur bei 0° bestimmt, so daß man nicht Werte der Temperaturkoeffizienten hat, die mit seiner Adsorptionswärme der Kohlensäure unmittelbar vergleichbar sind. Aber der von ihm gefundene Wert von $\frac{1}{n}$ für CO_2 und Kohle bei 0° (0,394 und 0,375) liegt dem von Travers gefundenen 0,333 (Tabelle 22, S. 102) so nahe, daß man versuchen kann, die auf Grund der Traversschen Werte von ζ und ξ berechnete Adsorptionswärme mit der von Chappuis beobachteten zu vergleichen; die absoluten Werte der adsorbierten Mengen sind allerdings merklich verschieden (vergl. Fig. 20 a und 21 a), was natürlich nicht hindert, daß ζ und ξ sich wenig bei beiden Beobachtern unterscheiden (siehe auch S. 106).

Chappuis findet zwischen einem Drucke von 8,22 und 36,32 cm Quecksilber eine Adsorptionswärme von 0,325 kleinen Kalorien pro ccm adsorbierte Kohlensäure; pro Mol also $0{,}325 \cdot 22\,400 = 7300$ cal.

Die Formel

$$-q = \frac{n R T^2}{\lg e} (\zeta - \xi \lg p)$$

läßt sich streng nicht anwenden, weil ja das $\frac{x}{m}$ nicht ganz konstant bleibt; immerhin sind dessen Änderungen viel kleiner wie die des p, so daß man vorerst ein mittleres $p = 22{,}27$ benutzen kann. Wählt man die Werte $\frac{1}{n} = 0{,}333$, $\zeta = 0{,}00958$ und $\xi = 0{,}00264$ (Seite 103) und berücksichtigt, daß man auf cm Quecksilber umrechnen muß,

Digitized by Google

da sich ξ auf diese bezieht, so ergibt sich in guter Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert $q = 7400$ cal. [1])

Es fehlen leider Angaben über die Temperaturkoeffizienten der Adsorption bei anderen Gasen, so daß man die weiteren Messungen von Chappuis nicht mit der Erfahrung vergleichen kann. In der nachfolgenden Tabelle sind aber die wichtigsten Resultate seiner Messungen vereinigt.

Tabelle 24.

$t = 0^0$.

Adsorbens	Gas	$\frac{x}{m}$ (vorh. u. nachh.)	p (vorh. u. nachh.)	q
Kohle	Luft	0 — 7,44	0 —70,47	2400
„	Kohlensäure	22,6— 44,1	8,22—36,32	7300
„	Ammoniak	105 —131	12,25—22,25	8100
„	Schwefeldioxyd	70,0— 90,6	7,06—45,1	10900
„	Chlormethyl	62,2— 72,3	17,48—67,54	10700
Meerschaum	Schwefeldioxyd	24,2— 46,1	9,89—37,76	6700
„	Chlormethyl	20,9— 39,6	3,49—48,49	7400
„	Ammoniak	0 — 24,2	0 — 0	20500
„	„	24,2 - 48,3	0 — 0,5	12700
„	„	48,3— 72,3	0,5 — 3,71	11300
„	„	72,3— 95,3	2,93 - 21,5	8970
„	„	95,3—117	21,5 —57,56	7600

Sind die Versuche auch nicht streng vergleichbar, — dann müßte womöglich das q bei kleiner gleicher Änderung der Drucke und konstantem $\frac{x}{m}$ gemessen werden —, so lassen sie doch folgendes erkennen:

die auch sonst in ihrem Verhalten ähnlichen Gase CO_2, NH_3, SO_2 und CH_3Cl haben nicht allzuverschiedene Adsorptionswärmen; da auch der Wert von $\frac{1}{n}$ nicht allzuverschieden ist (siehe Tabelle 20), dürften auch die ζ und ξ von gleicher Größenordnung sein;

merklich kleiner scheinen die Adsorptionswärmen der schwer verdichtbaren Gase zu sein; schon der große Wert des $\frac{1}{n}$ (siehe S. 106) würde dies erwarten lassen.

[1]) Zu ähnlicher Übereinstimmung gelangt man mit den anderen von Chappuis beobachteten Werten der Adsorptionswärme der CO_2 (in anderen Druckbereichen).

Digitized by Google

Ferner läßt sich das Sinken des q mit dem Ansteigen des $\frac{x}{m}$ bezw. p beim NH_3 und Meerschaum erkennen, — ähnlich verhalten sich auch die anderen Gase in den nicht aufgeführten Versuchen; dies Verhalten folgt aus Gleichung (2) (S. 108) bezw. aus Fig. 21 b. Für ein kleines $\frac{x}{m}$ ist in der Gleichung ein kleines p zu setzen, also ein großer negativer Wert für $\lg p$; das q wird daher groß. Aus der Fig. 21 b ersieht man, wie stark die $\lg \frac{x}{m}$-$\lg p$-Graden bei kleinem $\lg \frac{x}{m}$ auseinander strahlen, wie stark sich also das $\lg p$ mit der Temperatur ändert, wie groß demgemäß das q ist.

Wählt man ein größeres konstantes $\frac{x}{m}$, so sind die bei verschiedener Temperatur zugehörigen Änderungen vom p kleiner, die Adsorptionswärmen dementsprechend geringer. Ja, aus der Gleichung folgt, daß bei großen Drucken das Vorzeichen der Wärme sich umkehrt, da dann $\xi \lg p > \zeta$ werden kann. Graphisch entspricht dem, daß die $\lg \frac{x}{m}$-$\lg p$-Graden in Fig. 21 b sich bei hohen Drucken schneiden würden; darüber hinaus liegt die Grade für tiefere Temperatur unter der für höhere: die Adsorption verbraucht Wärme. Ob diesem etwas Reelles zu Grunde liegt, ist fraglich. Es ist vielleicht wahrscheinlicher, daß bei hohen Drucken die Adsorptionsisotherme nicht mehr gilt, die $\lg \frac{x}{m}$-$\lg p$-Graden statt sich zu schneiden sich asymptotisch nähern: die mehrfach erwähnte zur $\lg p$-Achse konkave Krümmung deutet darauf hin, ebenso die Versuche von Hunter[1]).

Auf die isopneumatische Adsorptionswärme mag nicht näher eingegangen werden. Wie man aus Fig. 21 b erkennt, hat sie nur für sehr kleine Drucke Bedeutung: dort kann die Änderung des $\frac{x}{m}$ so groß sein, daß man das p daneben als praktisch konstant ansehen kann. Bei höherem Drucke ist die Druckänderung relativ immer viel größer als die des $\frac{x}{m}$.

---

[1]) loc. cit. S. 96; ferner auch E. W. R. Pfeiffer, Beibl. 1884, S. 630. (Adsorption von CO_2 und NH_3 von Kohle und Glas zwischen 2 und 8 Atmosphären; für CO_2 bezw. NH_3 sind bei Kohle die Werte von $\frac{1}{n}$ 0,3 bezw. 0,2).

Digitized by Google

Die totale Adsorptionswärme, wie sie ohne Vernachlässigungen vorliegt, wenn sich sowohl Druck wie adsorbierte Menge ändern, ergibt sich aus der Summe der isosterischen und isopneumatischen Adsorptionswärme

$$dq = \left(\frac{\partial q}{\partial p}\right)_{\frac{x}{m}} dp + \left(\frac{\partial q}{\partial\left(\frac{x}{m}\right)}\right)_p d\frac{x}{m}.$$

Hier bezieht sich das erste Glied rechts auf die oben aus den Druckänderungen berechnete isosterische Adsorptionswärme, die bei höheren Drucken überwiegt, während das zweite sich auf die isopneumatische bezieht, auf die es besonders im Gebiet kleiner Drucke ankommt, dort wo die $\frac{x}{m}$-p-Kurve steil ansteigt (siehe Fig. 20 a).

Man hat sich oft darüber gewundert, daß die Adsorptionswärmen größer sind als die Verdampfungswärmen, ja als die Summe von Verdampfungs- und Erstarrungswärme: — es ist z. B. die molekulare Adsorptionswärme von NH_3 an Kohle 8100, die molekulare Verdampfungswärme 5000 Kalorien —. Es ist dies aber nicht verwunderlich. Abgesehen davon, daß der Zustand in der Übergangsschicht nicht ohne weiteres mit bekannten Formarten verglichen werden kann, so ist durchaus verständlich, daß noch eine weitere Kompression des Gases statthat, um das Dichtegefälle an der Grenzfläche fest-gasförmig zu verkleinern; es ist also noch die möglicher Weise recht beträchtliche Kompressionswärme zu berücksichtigen (siehe S. 182) [1]).

---

[1]) Als Ergänzung zu Tabelle 24 mögen noch die erwähnten Versuche von Dewar (loc. cit. S. 100) angeführt werden, die allerdings integrale Adsorptionswärmen betreffen, aber von Interesse sind, weil sie einmal bei — 185° angestellt wurden und schwer verdichtbare Gase umfassen.

Gas	Adsorbiertes Gasvolum auf 0° und 76 cm Quecksilber und auf 1 ccm Kokosnußkohle bezogen.		Integrale Adsorptionswärme in kleinen Kalorien pro ccm Kohle.
	bei 0°	bei — 185°	
Wasserstoff	4 ccm	135 ccm	9,3
Helium	2 „	15 „	2,0
Stickstoff	15 „	155 „	25,5
Sauerstoff	18 „	230 „	34,0
Argon	12 „	175 „	25,0
Kohlenoxyd	21 „	190 „	27,5

Digitized by Google

Die Adsorptionsgeschwindigkeit.

Für die Geschwindigkeit, mit der die Adsorption von Gasen an festen Oberflächen erfolgt, gilt dasselbe, was für die Adsorption von Gasen und gelösten Stoffen an flüssigen Oberflächen gesagt wurde (S. 81). Die größte Menge des Gases wird in sehr kurzer Zeit aufgenommen, und wenn auch der Rest etwas langsamer eindringt, so ist das endgültige Gleichgewicht fast immer nach wenigen Stunden erreicht. de Saussure erwähnt bereits die Schnelligkeit der Adsorption. Kayser[1]) sagt: „Übrigens sind vielleicht 90% der Adsorption (Luft durch Kohle) in wenigen Sekunden vollendet"; Travers[2]) bemerkt, daß allgemein das Gleichgewicht für Kohlensäure und Kohle sich sehr rasch einstellt; bei —78° blieb z. B. das Manometer nach wenigen Minuten konstant. Bitter[3]) fand, daß bei der Erwärmung von Fasern (Baumwolle, Wolle) durch Adsorption von NH_3 und HCl die maximale Temperatur in 2 bis 4 Minuten erreicht wurde.

Es dürfte kaum voreilig sein zu behaupten, daß, wenn beim Zusammenbringen einer großen Oberfläche mit einem Gas auf eine sehr rasche Druckabnahme eine weitere sehr langsame folgt, nur die erstere auf eine Adsorption zu schieben ist, während für die letztere die Möglichkeit anderer Vorgänge (Bildung fester Lösungen, chemische Reaktion) ins Auge zu fassen sind. Bei der Adsorption von Sauerstoff durch Kohle fand de Saussure eine derartige jahrelange Nachwirkung: sie konnte auf eine langsame Oxydation zurückgeführt werden. Die merkwürdigen Beobachtungen Bunsens[4]), daß Glasfäden Kohlensäure aufnehmen, würden, falls sie überhaupt zu Recht bestehen[5]), wegen der langen Zeit, in der sie verlaufen, nicht durch Adsorption zu erklären sein, sondern sind als chemische Reaktion aufzufassen. Wenn Travers[2]) erwähnt, daß bei 100° Kohle die Kohlensäure langsamer aufnimmt als bei tieferer Temperatur, so wird man dies als eine Andeutung dafür ansehen, daß bei höherer Temperatur neben einer Oberflächenverdichtung auch eine Lösung in der festen Phase in Frage kommen kann.

---

[1]) Wied. Ann. **12**, 536 (1881).
[2]) loc. cit. S. 94.
[3]) loc. cit. S. 106.
[4]) Wied. Ann. **20**, 545 (1883).
[5]) Kayser, Wied. Ann. **21**, 495 (1884); Bunsen, Wied. Ann. **22**, 145 (1884); **24**, 321 (1885); Krause, Wied. Ann. **36**, 923 (1889).

Digitized by Google

Quantitativ wurde die Adsorptionsgeschwindigkeit in sehr hübschen Versuchen von Giesen[1]) bestimmt: er wog mit einer Salvionischen Mikrowage die Gewichtszunahme eines Kohlestückchens in einer Atmosphäre des zu untersuchenden Gases; und zwar untersuchte er Luft, Kohlensäure und Ammoniak. Aus der Fig. 22, in der als Ordinaten die Ausschläge der Wage eingetragen sind, und die sich auf Ammoniak bezieht, läßt sich deutlich erkennen, daß die Geschwindigkeitskurven genau denselben Charakter haben, wie die Kurve, mit der das σ einer Seifenlösung mit der Zeit abnimmt (Fig. 17) bezw. das σ von Quecksilber in einer Gasatmosphäre (Fig. 19). Die weitaus größte Menge des Gases ist in wenigen Minuten adsorbiert, das endgültige Gleichgewicht ist meist in einigen Stunden erreicht.

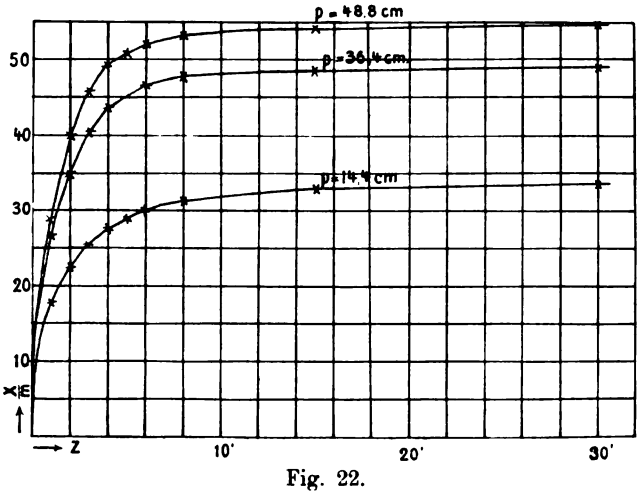


Fig. 22.

Die Kurven lassen sich mit einiger Annäherung mit Hilfe einer logarithmischen Gleichung berechnen; d. h. es ist

$$\frac{dx}{dz} = k\,(x_\infty - x),$$

wo x_∞ die nach unendlicher Zeit im Gleichgewicht adsorbierte Gasmenge, z die Zeit und k eine Konstante bedeutet. Zur Berechnung der nachfolgenden Tabelle wurde die integrierte Gleichung in der Form

$$\frac{1}{z_2 - z_1} \ln \frac{x_\infty - x_1}{x_\infty - x_2} = k$$

benutzt; als Wert von z_2 wurde der nach 10' beobachtete verwandt.

[1]) Drud. Ann. **10**, 838 (1903).

Digitized by Google

Tabelle 25.

Adsorptionsgeschwindigkeit von Kohlensäure.
$p = 14{,}8$ cm Quecksilber; $t = 20^0$.

z in Minuten	x	k
1	7,5	0,16
2	10,1	0,13
3	11,3	0,12
4	11,8	0,11
5	12,6	0,09
6	12,9	0,09
7	13,1	0,09
8	13,3	0,10
9	13,5	0,10
10	13,7	—
20	14,5	—
60	15,1	—
180	15,6	—
300	15,6	—

Die Aufnahme von Gasen durch Metalle.

Wie weit es zweckmäßig ist, die bekannte Aufnahme von Gasen durch Metalle (Wasserstoff, Sauerstoff u. a. durch Platin, Palladium usw.) als Adsorption aufzufassen, muß hier noch kurz erörtert werden. Eine Durchsicht der bisherigen Erfahrungen führt zu der Anschauung, daß es sich um recht mannigfaltige Erscheinungen handelt, bei denen die Adsorption wohl eine Rolle spielt, aber kaum die entscheidende.

Bei der Wechselwirkung von Wasserstoff und Palladium widerspricht die Sonderstellung des Wasserstoffs und die Gestalt der Kurven, welche die Abhängigkeit des aufgenommenen Wasserstoffs vom Druck darstellen, durchaus einer Adsorption[1]). Man wird vielmehr eine chemische Verbindung annehmen und etwa mit Ostwald[2]) die beobachteten eigentümlichen Druckkurven auf die Existenz einer ununterbrochenen Reihe von Mischkristallen, die der Bildung einer Lücke in der Mischungsreihe sehr nahe sind, schieben. Mit Recht aber erklärt wohl Ostwald die Tatsache, daß die Ecken der Kurven im Widerspruch mit der Theorie abgerundet sind, durch ein Mitwirken der Adsorption und auch in dem Ge-

[1]) Siehe vor allem Hoitsema, Zeitschr. f. phys. Chem. **17**, 1 (1895).
[2]) Lehrb. d. allgem. Chem. II, 3, 109.

Digitized by Google

biet kleiner Drucke wird man ihr — und nicht nur der bloßen Löslichkeit des Wasserstoffs — einige Bedeutung zuschreiben, denn dort gleicht die Kurve deutlich einer Adsorptionsisotherme [1]).

Die Kurve, die die Aufnahme des Wasserstoffs durch Platin in der Abhängigkeit vom Druck wiedergiebt, erinnert zwar lebhafter an eine Adsorption [2]); aber im Gegensatz steht dazu die Tatsache, daß die Aufnahme des Gases mit sinkender Temperatur sich kaum ändert [3]), und daß es bei gewöhnlicher Temperatur schwer aus dem Metall herausgepumpt werden kann [2]). Auch hier dürfte eine Adsorption vorhanden sein, aber die wesentlichen Eigentümlichkeiten der Erscheinung werden wohl durch die Löslichkeit des Wasserstoffs bedingt. Diese wird voraussichtlich von ähnlichen Gesetzmäßigkeiten beherrscht, wie man sie für die Aufnahme von Wasserstoff, Stickstoff u. a. durch Kupfer, Eisen, Nickel u. a. bei höheren Temperaturen kennen gelernt hat [Zunahme der aufgenommenen Menge mit der Temperatur, Gültigkeit des Henryschen Satzes] [4]).

Der Sauerstoff wird durch Platin wohl in erster Linie chemisch gebunden: es gelingt in keiner Weise den Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur herauszupumpen, das Metall nimmt bei höherer Temperatur mehr davon auf, das sauerstoffreiche Metall löst sich gemäß seinem Sauerstoffgehalt in Salzsäure u. a. m. [5])

Es mag noch darauf hingewiesen werden, daß sich die verschiedenen Platinmetalle den Gasen Wasserstoff und Sauerstoff gegenüber recht verschieden verhalten, ohne daß man zur Zeit erkennen kann, wie weit chemische Wechselwirkung, verschiedene Löslichkeit oder Adsorption an diesen Verschiedenheiten schuld sind [6]).

Die Adsorption und chemische Vorgänge.

Will man die Bedeutung der Adsorption für chemische Vorgänge beschreiben, so stößt man auf eine Schwierigkeit: es ist zu wenig Sicheres über die Adsorption aus Gasgemischen bekannt (siehe S. 99). Nur aus der großen Ähnlichkeit, die zwischen der Adsorption in einem Gasraum und der in einer Lösung besteht

[1]) Vergl. auch Travers, loc. cit. S. 94.

[2]) Mond, Ramsay u. Shields, Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 25 (1896) u. **25**, 657 (1898).

[3]) de Hemptinne, Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 429 (1898).

[4]) Sieverts, Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 129 (1907).

[5]) Siehe vor allem L. Wöhler, Berl. Ber. **36**, 3475 (1903).

[6]) Siehe z. B. Westhaver, Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, 65 (1905).

Digitized by Google

(siehe S. 145 u. folg., vor allem S. 163), wird man folgern dürfen, daß die Adsorption aus einem Gasgemisch der aus einer Lösung mehrerer Stoffe weitgehend gleichen wird. Für die letztere gelten folgende Sätze:

das Adsorptionsgleichgewicht wird auch bei mehreren Stoffen rasch erreicht, wenn auch weniger rasch als bei einem Stoff;

es wird jeder einzelne Stoff adsorbiert, wenn auch der unter anderen Bedingungen stärker adsorbierbare meist weitaus stärker als die anderen;

es gilt meist die gleiche Adsorptionsisotherme wie sonst für jeden gelösten Stoff.

Der Einfluß der Adsorption auf chemische Vorgänge kann sich unmittelbar und mittelbar äußern: unmittelbar dadurch, daß ein chemisches Gleichgewicht durch Adsorption verschoben wird; Fälle dieser Art sind mit Sicherheit noch nicht bekannt. Mittelbar spielt die Adsorption aber eine sehr gewichtige Rolle in der chemischen Kinetik: dürfte doch der entscheidende Einfluß der Gefäßwände bei Gasreaktionen zum größten Teil darauf zurückzuführen sein, daß durch Adsorption der Ausgangsstoffe oder Endprodukte die Geschwindigkeit der Reaktion beeinflußt wird.

Die unmittelbare Verschiebung des Gleichgewichts durch Adsorption läßt sich noch nicht eingehend behandeln, da allein schon die Adsorption in einem Gemisch nicht leicht quantitativ zu beschreiben ist (siehe S. 163). In welchem Sinn die Verschiebung stattfinden wird, kann man aber unschwer voraussehen. Wie die Adsorption eines reinen Stoffes in der Richtung verläuft, daß die Oberflächenenergie möglichst klein wird: sinkt die Spannung mit steigendem Druck, so hat man eine Anhäufung des Gases an der Oberfläche, steigt die Spannung mit steigendem Druck, so wird die Dichte des Gases an der Oberfläche geringer; ebenso wird man erwarten, daß die Verschiebung des chemischen Gleichgewichts in dem Sinne erfolgt, daß die Bildung der Stoffe begünstigt wird, die mit steigendem Drucke die Spannung erniedrigen.

Weit mannigfaltiger sind die mittelbaren Einwirkungen der Adsorption auf den zeitlichen Verlauf chemischer Reaktionen.

Auch hier sind mehrere Fälle zu unterscheiden; entweder beeinflußt die Adsorption direkt eine rein chemische Reaktionsgeschwindigkeit, oder aber sie macht sich bei einer Reaktion in einem heterogenen System dadurch geltend, daß sie den Diffusionsweg an

Digitized by Google

der Grenzfläche modifiziert. Die erste Möglichkeit wird dann besonders einfach, wenn nur ein Ausgangsstoff vorhanden ist, der von allen bei der Reaktion auftretenden Stoffen am stärksten adsorbiert wird. Dann wird durch die Adsorption eine Beschleunigung der Reaktion statthaben, sei es deshalb, weil sich mit dem Adsorbens ein rasch reagierender Zwischenstoff bildet, und dieser bei der durch die Adsorption erhöhten Konzentration schneller entsteht, sei es, daß diese Konzentrationserhöhung allein genügt, um einen geschwinderen Verlauf des Vorgangs zu bedingen. Auch diese Möglichkeiten wird man sondern können: im letztern Fall müßten alle Adsorbentien die gleiche Wirkung ausüben, im erstern nicht.

Einen Fall, der zu dieser Gruppe gehört, haben Bodenstein und Stock[1]) bei dem Zerfall des Antimonwasserstoffs gefunden. Das hierbei entstehende fein verteilte Antimon wirkt katalytisch auf die Reaktion, und es tritt daher die bekannte S-förmige Kurve der Autokatalyse auf. Falls diese katalytische Wirkung des Antimons daher rührt, daß an ihm eine Adsorption des SbH_3 statthat und die Reaktion in der Oberflächenschicht infolge der erhöhten Konzentration schneller verläuft, so wäre folgendes zu erwarten: es sei von vornherein soviel Sb vorhanden, daß die durch den Zerfall hinzukommende Menge zu vernachlässigen ist; dann ist die Oberfläche konstant. Für die an ihr adsorbierte Menge x gilt nach dem Adsorptionsgesetz

$$x = \alpha p^{\frac{1}{n}}.$$

Die am Manometer beobachtete Druckabnahme $-\frac{dp}{dz}$ soll nur daher rühren, daß der adsorbierte SbH_3 reagiert, — und zwar sei die Abnahme $-\frac{dx}{dz}$ proportional der adsorbierten Masse SbH_3, — während sich das Adsorptionsgleichgewicht damit verglichen außerordentlich rasch einstellen soll; also

$$-\frac{dx}{dz} = k' x = k' \cdot \alpha p^{\frac{1}{n}}.$$

Es ist aber die beobachtete Druckänderung der zersetzten Menge proportional, wenn man bestimmte Korrekturen beachtet, die die starke Abweichung von den Gasgesetzen beim SbH_3 erforderlich machen (siehe Anmerkung S. 118). Es muß also die Gleichung gelten

$$-\frac{dp}{dz} = k' \alpha p^{\frac{1}{n}} = k \cdot p^{\frac{1}{n}};$$

[1]) Berl. Ber. **40**, 570 (1907); siehe ferner auch Stock u. Guttmann, Berl. Ber. **37**, 901 (1904); Stock, Gomolka u. Heynemann, Berl. Ber. **40**, 532 (1907).

Digitized by Google

integriert ist $$k = \frac{1}{\left(1 - \frac{1}{n}\right)(z_2 - z_1)} \left(p_1^{1-\frac{1}{n}} - p_2^{1-\frac{1}{n}}\right).$$

Diese Gleichung ist tatsächlich erfüllt; in der nachfolgenden Tabelle finden sich Werte von k, die nach dieser Formel berechnet sind; für $\frac{1}{n}$ wurde ein Wert 0,6 gewählt, der durchaus den früheren Werten von $\frac{1}{n}$ nahe liegt, und die Versuchsbedingungen waren derart, daß die Größe der Oberfläche praktisch konstant blieb. Die Temperatur war 25°.

Tabelle 26.

z (in Min.)	p [1]) (relative Werte)	k	z (in Min.)	p [1]) (relative Werte)	k
0	1,000	0,062	14	0,359	0,057
1	0,940	0,059	15	0,327	0,064
2	0,884	0,060	16	0,295	0,062
3	0,830	0,058	17	0,266	0,064
4	0,779	0,057	18	0,238	0,064
5	0,731	0,059	19	0,212	0,060
6	0,683	0,059	20	0,189	0,065
7	0,637	0,060	21	0,166	0,067
8	0,592	0,061	22	0,144	0,069
9	0,549	0,058	23	0,123	0,056
10	0,509	0,065	24	0,108	0,059
11	0,467	0,062	25	0,093	0,057
12	0,428	0,062	26	0,080	
13	0,392	0,064			

Es steht im Einklang mit dem, was man sonst über die Adsorption weiß, daß nach einer weiteren Untersuchung von Stock, Echeandia und Voigt [2]) der Exponent $\frac{1}{n}$, den man in die Formel einführen muß, mit steigender Temperatur wächst. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion ist zwischen 15° und 35° nach Stock, Gomolka und Heynemann [3]) 2, was mit der Annahme, daß man es mit dem zeitlichen Verlauf eines chemischen Vorgangs zu tun hat, übereinstimmt.

[1]) Die Drucke sind nicht die direkt beobachteten, sondern sind auf Grund der Gleichung von van der Waals um die Molekularattraktion korrigiert [siehe Stock u. Guttmann, Berl. Ber. **37**, 908 (1904)].

[2]) Berl. Ber. **41**, 1309 (1908).

[3]) Berl. Ber. **40**, 545 (1907).

Digitized by Google

Auch der Zerfall des Arsen- und Phosphorwasserstoffes [1]) dürfte nach diesem Typus vor sich gehen. Es deutet schon der beschleunigende Einfluß der festen Reaktionsprodukte darauf hin. Nun könnte der Umstand, daß die Vorgänge nach der Reaktionsordnung erster Ordnung verlaufen, mit der Auffassung einer Adsorptionskatalyse im Widerspruch zu stehen scheinen; aber es ist zu bedenken, daß diese Zerfallsreaktionen bei hohen Temperaturen (300° und darüber) untersucht wurden, bei denen der Adsorptionsexponent $\frac{1}{n}$ sich der 1 nähert (siehe S. 102); die eben für den Zerfall des SbH_3 benutzte Gleichung geht dann in eine erster Ordnung über. Daß die schwach adsorbierbaren Gase H_2 und N_2 auf den Zerfall des AsH_3 keinen Einfluß ausüben, ist verständlich [2]).

Von anderen Reaktionen, die Bodenstein und Fink [3]) wohl mit Recht dieser Gruppe anreihen, sind zu nennen:

die Bildung und Zersetzung des Selenwasserstoffs an Seleno berflächen [4]),

die Knallgaskatalyse in Porzellangefäßen bei höheren Temperaturen [5]), wenn auch hier viele Einzelheiten ungeklärt sind.

Es treten ja notwendig Verwicklungen dadurch auf, daß mehrere Stoffe an der Adsorption beteiligt sind und auch die Endprodukte nicht indifferent sind, wie das etwa bei der Zersetzung des Antimonwasserstoffs der Fall ist; dort hat man den schwach adsorbierbaren Wasserstoff und das feste Antimon, das nur insofern stören kann, als es die adsorbierende Fläche verändert.

Fast noch komplizierter gestalten sich die Verhältnisse bei der zweiten, oben erwähnten Möglichkeit, daß es sich um eine Reaktion im heterogenen System im wahren Sinne des Wortes handelt, und der nach dem Prinzip von Nernst und Brunner [6]) maßgebende Diffusionsweg durch die Adsorption beeinflußt wird.

---

[1]) van't Hoff, Etud. de dyn. chim. 1884, S. 83; Cohen, Zeitschr. f. phys. Chem. **20**, 303 (1896) u. **25**, 483 (1898); Stock, Echeandia u. Voigt, Berl. Ber. **41**, 1319 (1908) (Arsenwasserstoff); Kooij, Zeitschr. f. phys. Chem. **12**, 155 (1893) (Phosphorwasserstoff).

[2]) Cohen, Zeitschr. f. phys. Chem. **25**, 483 (1898).

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 46 (1907).

[4]) Bodenstein, Zeitschr. f. phys. Chem. **29**, 429 (1899).

[5]) Bodenstein, Zeitschr. f. phys. Chem. **29**, 665 (1899); ferner Bone u. Wheeler, Trans. Roy. Soc. **206**, 1 (1906); Rowe, Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 41 (1907).

[6]) Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 52 (1904).

Digitized by Google

Hat man z. B. den Fall, daß nur ein Endprodukt auftritt. das unter den reagierenden Stoffen am stärksten adsorbiert wird, so wird dieser Stoff an der Oberfläche des Adsorbens eine Schicht bilden, die mit dem Fortschreiten der Reaktion zunehmend größer wird, d. h. sie enthält mehr von dem Endprodukt, ist also dicker oder dichter. Wenn nun die Ausgangsstoffe nur an der Oberfläche des Adsorbens meßbar schnell sich verbinden (gleichgültig, ob es sich um die Bildung eines Zwischenprodukts mit dem Adsorbens oder um Reaktionsbeschleunigung infolge von Konzentrationserhöhung durch Adsorption handelt), so wird die Schicht des Endprodukts hemmend wirken, da die Ausgangsstoffe durch sie hindurchdiffundieren müssen. Die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit setzt sich dann aus einer rein chemischen Geschwindigkeit an der Oberfläche und einer Diffusionsgeschwindigkeit zusammen. Ist die erstere sehr groß, so läßt sich der Vorgang als eine Diffusionserscheinung auffassen, bei der aber im Gegensatz zu den einfachen, von Brunner erörterten Fällen der Diffusionsweg infolge der Adsorption variabel ist.

Auf Grund dieser Betrachtung konnte Fink[1]) die Kinetik der Reaktion

$$2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$$

an Platindrahtoberflächen gut erklären. Er nahm an, daß die Geschwindigkeit der Reaktion selbst an der Oberfläche des Platins sehr rasch ist; wahrscheinlich handelt es sich hier, wie beim Antimonwasserstoff, um eine Beschleunigung, die nur von der durch die Adsorption hervorgerufenen Konzentrationserhöhung herrührt (siehe S. 124).

Es wird also nur die Diffusionsgeschwindigkeit durch die variable Schicht gemessen. Sowohl der Sauerstoff, wie das SO_2 diffundieren; da ersterer schneller diffundiert, so wird er, solange beide Gase in äquivalenter Menge, oder er im Überschuß vorhanden ist, auch an der Oberfläche des Adsorbens im Überschuß vorhanden sein. Die Nachdiffusion des SO_2 wird die Geschwindigkeit allein bedingen. Es wird also nach dem Diffusionsgesetz

$$\frac{d\,(2\,SO_3)}{d\,z} = \varkappa\,\frac{D_{SO_2}}{\delta}\left\{L_{SO_2}\,(2\,SO_2)_g - (2\,SO_2)_\omega\right\}^{2}). \qquad (1)$$

[1]) Die Kinetik der Kontaktschwefelsäure; Dissertation. Leipzig 1907; ferner Bodenstein u. Fink, loc. cit. S. 119.

[2]) Es ist die Bildungsgeschwindigkeit des SO_3 nicht der absoluten Diffusionsgeschwindigkeit gleichgesetzt, weil die Diffusion durch eine sich bewegende Schicht geschieht; die SO_3-Schicht wächst ja durch die Reaktion von der Oberfläche in den Gasraum hinein.

Digitized by Google

Hier bedeuten die eingeklammerten Größen immer Konzentrationen; $(2\,SO_2)_g$ ist die im Gasraum, $(2\,SO_2)_\omega$ die an der Oberfläche, L_{2SO_2} ist die Löslichkeit des SO_2 in der Schicht, folglich $\{L_{SO_2}(2\,SO_2)_g - (2\,SO_2)_\omega\}$ das Diffusionsgefälle; D_{SO_2} ist der Diffusionskoeffizient, δ die variable Schichtdicke und $\varkappa$ eine Konstante.

Die Dicke δ wächst mit steigender Konzentration des SO_3 in der Gasphase. Es ist, wie gesagt, sowohl möglich, daß die Schicht dicker wie dichter wird; aber auch im letzteren Fall wird proportional der zunehmenden Dichte eine Verzögerung der Diffusion eintreten. Man kann also einfacher sich mit einer zunehmenden Dicke begnügen. Die adsorbierte Menge ist gleich dem Volum der Schicht $\omega \cdot \delta$ mal ihrer Dichte ϱ und für diese Menge gilt die Adsorptionsisotherme; also

$$\omega \cdot \delta \cdot \varrho = \alpha' \cdot (2\,SO_3)^{\frac{1}{n}}, \text{ folglich ist}$$

$$\delta = \frac{\alpha'}{\omega \cdot \varrho}(2\,SO_3)^{\frac{1}{n}} = \alpha\,(2\,SO_3)^{\frac{1}{n}}. \qquad (2)$$

Setzt man dies in Gleichung 1 ein, bedenkt ferner, daß wegen der raschen Reaktion an der Oberfläche $(2\,SO_2)_\omega = 0$ ist und vereinigt alle Konstanten zu einer einzigen k_a, so ergibt sich

$$\frac{d\,(2\,SO_3)}{d\,z} = k_a \frac{(2\,SO_2)_g}{(2\,SO_3)^{\frac{1}{n}}}.$$

Oder die gebildete Anhydridmenge mit x und die Anfangskonzentration des $(2\,SO_2)$ mit a bezeichnet

$$\frac{d\,x}{d\,z} = k_a \frac{(a - x)}{x^{\frac{1}{n}}}; \qquad (3)$$

setzt man für $\frac{1}{n}$ den für die Gasadsorption häufigsten Wert von $\frac{1}{2}$ ein [1]), so ergibt die Integration

$$k_a = \frac{1}{z}\left\{a^{\frac{1}{2}} \ln \frac{a^{\frac{1}{2}} + x^{\frac{1}{2}}}{a^{\frac{1}{2}} - x^{\frac{1}{2}}} - 2\,x^{\frac{1}{2}}\right\} \qquad (4)$$

[1]) Es könnte wundernehmen, daß man hier den Wert $\frac{1}{2}$ benutzt, während sonst mehrfach betont wurde, daß bei hohen Temperaturen das $\frac{1}{n}$ sich der 1 nähert. Nach dem, was auf S. 106 bemerkt wurde, ist es aber durchaus wahrscheinlich, daß ein Stoff mit so hohem kritischen Punkt wie SO_3 bei 248° noch ein kleines $\frac{1}{n}$ hat.

Digitized by Google

Die nachfolgende Tabelle aus den Finkschen Versuchen zeigt einmal, daß die Formel überhaupt gültig ist, und ferner, daß ein Überschuß von Sauerstoff die Reaktionsgeschwindigkeit der Voraussetzung gemäß nicht beeinflußt. Als Adsorbens diente ein Platindrahtnetz von ca. 4600 qcm Oberfläche.

Tabelle 27.

t = 248°	$2SO_2$ = 129,6 mm Quecksilber		$2SO_2$ = 123,0 mm Quecksilber	
	O_2 = 129,6 „	„	O_2 = 492,0 „	„
z (in Min.)	x (mm Quecksilber)	k_a	x (mm Quecksilber)	k_a
5	31,2	0,212	29,5	0,204
10	48,1	0,223	44,9	0,212
15	58,6	0,217	56,5	0,218
20	68,4	0,221	65,6	0,221
25	76,1	0,222	73,5	0,226
30	82,4	0,223	79,6	0,238
35	87,2	0,219	85,9	0,236
40	91,4	0,216	90,7	0,238
50	99,2	0,217		
60	104,8	0,216		
	im Mittel	0,219	im Mittel	0,222

Wenn Schwefeldioxyd im Überschuß ist, so wird es infolge des größeren Gefälles rascher zur Oberfläche diffundieren als der Sauerstoff. Solange der Überschuß nur klein ist, wird dort infolge der größeren Diffusionskonstante des O_2 ein Vorrat an demselben auf der Platinoberfläche vorhanden sein. Bei einem bestimmten Überschuß werden beide Gase gleich schnell an die Oberfläche gelangen: hier ist die Reaktionsgeschwindigkeit gleich der Diffusionsgeschwindigkeit der beiden Gasen. Steigt die Konzentration des SO_2 im Gasraum noch weiter, so vertauschen Sauerstoff und SO_2 ihre Rollen: letzteres ist an der Oberfläche im Überschuß vorhanden, und die Reaktionsgeschwindigkeit hängt in genau der gleichen Weise von der Diffusionsgeschwindigkeit des O_2 ab, wie vorher von der des SO_2. Es gilt also die Gleichung

$$\frac{d(2SO_3)}{dz} = k_b \frac{(O_2)_g}{(2SO_3)^{\frac{1}{n}}} \quad \text{oder}$$

$$\frac{dx}{dz} = k_b \frac{(b-x)}{x^{\frac{1}{2}}},$$

wo b der Anfangsdruck des O_2 ist. In der Tat gelten die nach (4)

Digitized by Google

berechneten Konstanten für größere SO_2-Überschüsse nicht, wohl aber die nach der Gleichung

$$k_b = \frac{1}{z}\left\{b^{\frac{1}{2}} \ln \frac{b^{\frac{1}{2}} + x^{\frac{1}{2}}}{b^{\frac{1}{2}} - x^{\frac{1}{2}}} - 2x^{\frac{1}{2}}\right\} \qquad (5)$$

berechneten, die in der folgenden Tabelle aufgeführt sind.

Tabelle 28.

$t = 248^0$. $2\,SO_2 = 219{,}7$ mm Quecksilber.
$O_2 = 107{,}8$ „ „

z (in Minuten)	x (mm Quecksilber)	k_a	k_b
2	21,7	0,165	0,350
5	36,0	0,146	0,336
10	51,5	0,132	0,329
15	63,5	0,125	0,340
20	72,1	0,117	0,343
25	78,5	0,109	0,343
30	83,3	0,101	0,340
35	87,0	0,094	0,334
40	89,1	0,086	0,317
45	93,4	0,084	0,338
50	96,1	0,079	0,342

Ja, es läßt sich auf Grund der entwickelten Theorie voraussagen, bei welchem Verhältnis der Konzentrationen von SO_2 und O_2 die Formel (4) zu gelten aufhört und Formel (5) einzuführen ist. Es ist dies offenbar dann der Fall, wenn O_2 und SO_2 gleich schnell an die Oberfläche gelangen. Dann ist aber

$$\frac{dx}{dz} = k_a \frac{a - x}{x^{\frac{1}{2}}} = k_b \frac{b - x}{x^{\frac{1}{2}}};$$

es muß also

$$\frac{a - x}{b - x} = \frac{k_b}{k_a}$$

sein. $\frac{k_b}{k_a}$ ergibt sich (aus mehreren Versuchsreihen) zu 1,56. Um zu erkennen, bei welchem Konzentrationsverhältnis Formel (4) zu gelten aufhört, sei eine Versuchsreihe Finks angeführt, bei der der SO_2-Überschuß zunächst gering ist, und das Konzentrationsverhältnis während des Versuches über das kritische Gebiet sich hinbewegt. Um schärfer eine Änderung des k erkennen zu können, sind diese von Minute zu Minute gerechnet.

Digitized by Google

Tabelle 29.

$t = 248°$. $2SO_2 = 328{,}5$ mm Hg.
$O_2 = 298{,}7$ „ „

z (in Min.)	x	$k_{(z_1 - z_2)_a}$	$\frac{a-x}{b-x}$	$k_{(z_1 - z_2)_b}$
10	92,0	0,218	1,14	0,244
20	132,9	0,201	1,18	0,235
30	165,9	0,227	1,22	0,271
40	190,8	0,221	1,27	0,276
50	209,9	0,213	1,33	0,278
60	225,6	0,209	1,41	0,286
70	239,2	0,213*	1,50*	0,309
80	250,4	0,211*	1,62*	0,327
90	259,1	0,198	1,75	0,326
100	266,6	0,184	1,93	0,340
110	272,3	0,156	2,13	0,315

Man sieht, wie tatsächlich an der mit Sternchen bezeichneten Stelle zwischen $\frac{a-x}{b-x} = 1{,}50$ bezw. 1,62 die ausgesprochene und dauernde Abnahme der k_a-Werte statt hat.

Auch der Einfluß fremder Gase [1]) und der Temperaturkoeffizient [2]) (1,36 im Gebiet von 186 — 247°) passen in den Rahmen dieser Anschauung hinein. Es läßt sich noch fragen: wirkt die Oberfläche der Katalysatoren nur deshalb, weil die Gase stark adsorbiert werden, oder handelt es sich um die Bildung von Zwischenprodukten? Zunächst lassen sich die Versuche von Küster [3]) und Berl [4]), die mit Vanadinpentoxyd bezw. Arsenpentoxyd als Katalysatoren ausgeführt wurden, durchaus in der gleichen Weise berechnen, wie die Versuche an Platin. Eine eingehende Prüfung der erwähnten Frage wurde von L. und P. Wöhler und W. Plüddemann [5]) unternommen; es wurden dabei die verschiedensten Katalysatoren berücksichtigt, sowohl solche, bei denen Zwischenreaktionen wahrscheinlich schienen (Fe_2O_3, Cr_2O_3 u. a.), wie solche, bei denen es so gut wie ausgeschlossen war (Al_2O_3, SiO_2 u. a.). Sie verhielte sich alle so ähnlich, daß man mit Bodenstein und Fink eine Adsorptionskatalyse annehmen möchte.

[1]) Bodenstein u. Fink, Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 36—38 (1907).
[2]) Bodenstein u. Fink, Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 41 (1907).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **42**, 453 (1904).
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **44**, 267 (1905).
[5]) Zeitschr. f. phys. Chem. **62**, 641 (1908).

Digitized by Google

Von weiteren Reaktionen, die mit größter Wahrscheinlichkeit diesem Typus zuzuordnen sind, nennen Bodenstein und Fink[1]):

die Spaltung des Kohlenoxyds in Kohlensäure und Kohle an Nickel- und Kobaltoberflächen[2]);

die Bildung von CO_2 aus CO und O_2 in Porzellangefässen[3]) und an Quarzglas[4]);

vor allem aber die Knallgaskatalyse an Platin bei mittleren und niederen Temperaturen[5]).

Bei der letzten findet sich wieder, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der ersten Potenz der Konzentration des im Unterschuß befindlichen Gases abhängt; nur ist hier dank der besonderen Versuchsanordnung die adsorbierte Schicht während des Reaktionsverlaufes konstant.

Sucht man noch umgekehrt, aus den Ergebnissen dieser gaskinetischen Untersuchungen Schlüsse auf die Adsorption in Gasgemischen zu ziehen, so ergibt sich folgendes: die Adsorptionsisotherme bewahrheitet sich, ebenso die Abhängigkeit des Adsorptionsexponenten von der Temperatur; das Gleichgewicht stellt sich rasch ein, die Wirkung verschiedener Oberflächen ist nicht allzu spezifisch; das am stärksten adsorbierbare Gas wird auch im Gemisch am stärksten adsorbiert, aber auch die weniger stark adsorbierbaren werden stets zu gewissem Betrage an der Oberfläche verdichtet: lauter Sätze, die schon S. 116 vorweggenommen wurden.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 59 (1907).

[2]) Schenck u. Zimmermann, Berl. Ber. **36**, 1231 (1903). Smits u. Wolff, Zeitschr. f. phys. Chem. **45**, 199 (1903).

[3]) Kühl, Zeitschr. f. phys. Chemie **44**, 385 (1903).

[4]) Bodenstein u. Ohlmer, Zeitschr. f. phys. Chem. **53**, 166 (1905).

[5]) Bodenstein, Zeitschr. f. phys. Chem. **46**, 725 (1903). Man könnte sich darüber wundern, daß sich bei der Knallgaskatalyse Platin einerseits, Porzellan (u. a. Materialien) anderseits so völlig verschieden verhalten (siehe S. 119); daran dürfte der Umstand schuld sein, daß sich die Platinmetalle dem Wasserstoff und Sauerstoff gegenüber ganz anders benehmen, als es nach einer Adsorption zu erwarten wäre (siehe S. 115).

Digitized by Google

III. Die Trennungsfläche flüssig-flüssig.

Allgemeines; Meßmethoden.

Für die Trennungsfläche zweier nicht in allen Verhältnissen mischbarer Flüssigkeiten gilt dasselbe, was für die Trennungsfläche flüssig-gasförmig gilt. Da beide Phasen leichtbeweglich sind, kann die Trennungsfläche die Gestalt annehmen, die die in ihr herrschende Spannung fordert. Eine Flüssigkeit in kleiner Menge in einer zweiten verteilt zeigt ja die Gestalt einer Kugel, man beobachtet in Kapillaren das Steighöhenphänomen, es lassen sich Oberflächenwellen erzeugen usw.

Man kann also grundsätzlich alle auf den S. 14—26 beschriebenen Methoden zu der Messung der Spannung flüssig-flüssig verwenden. Auch in der Theorie der Erscheinung ist nur wenig wesentlich Neues zu bemerken: es gilt zunächst alles, was auf der S. 4 ausgeführt ist. Man muß nur bedenken, daß man es hier im Grunde stets mit der Spannung von Lösungen zu tun hat; denn es wird immer die eine Flüssigkeit, wenn auch in noch so geringem Grade, in der andern löslich sein. Es ist deshalb die dynamische Spannung der frisch übereinander geschichteten Flüssigkeiten von der statischen Spannung zu unterscheiden, bei der beide Flüssigkeiten miteinander gesättigt sind. Ja nicht bloß Flüssigkeiten, die nicht in allen Verhältnissen mischbar sind, haben eine Grenzflächenspannung gegeneinander, auch zwei völlig mischbare Flüssigkeiten zeigen, ehe sie sich zu einer Phase vereinigt haben, eine dynamische Grenzflächenspannung. Man erhält ja beim vorsichtigen Übereinanderschichten zweier Flüssigkeiten einen deutlichen Meniskus. man kann einen Strahl der einen Flüssigkeit in der andern erzeugen u. a. m. Diese Spannung nimmt während des Lösungsvorgangs rasch ab und ist null, sobald sich die Flüssigkeiten völlig gemischt haben.

Was die praktische Messung der Spannung betrifft, so sind auch hier alle früher erwähnten typischen Methoden benutzt worden:

die Methoden der schwingenden Strahlen [1])

die der Oberflächenwellen [2])

die Messung der Tropfenkrümmung [3]) und der Dimensionen großer flacher Tropfen [4])

---

[1]) G. Meyer, Verh. d. deutsch. phys. Gesellsch. **17**, 46 (1898).

[2]) Watson, Phys Rev. **12**, 257 (1901).

[3]) König, Wied. Ann. **16**, 1 (1882).

[4]) Quincke, Pogg. Ann. **189**, 27 (1870) Lenkewitz, Untersuchungen über Kapillarität, Dissertation, Münster 1904.

Digitized by Google

die Steighöhenmessung [1])
das Abreißen von Adhäsionsringen und -platten [2])
die Bestimmung des Gewichts von Tropfen [3]) und des Tropfendruckes [4]), u. a. m.

Es gelten dieselben Formeln, wie sie an anderer Stelle aufgeführt sind. Man hat nur zu bedenken, daß bei der Oberflächenspannung flüssig-gasförmig die Dichte des Gases meist neben der der Flüssigkeit vernachlässigt werden kann, was bei zwei Flüssigkeiten nicht mehr der Fall ist; d. h. man muß stets den Auftrieb mit berücksichtigen. So ergibt sich bei der Messung der Steighöhe

$$\sigma = \frac{1}{2} r \cdot h \cdot g \ (\varrho_1 - \varrho_2),$$

denn die Grenzflächenspannung hält offenbar nicht bloß dem Gewicht der gehobenen Flüssigkeitssäule die Wage, sondern dies Gewicht ist um so viel zu verkleinern als die andere Flüssigkeit wiegen würde, nähme sie den gleichen Raum ein.

Bezüglich der Messtechnik ist noch zu bemerken, daß man bei der Steighöhenmethode die richtige Wandbenetzung zu beachten hat. Es muß, wie sich aus dem Vergleich der Erscheinungen an der Grenzfläche flüssig-gasförmig ergibt, immer diejenige Flüssigkeit das Kapillarrohr benetzen, welche in ihm einen konkaven Meniskus hat. —

Die große Ähnlichkeit zwischen den Erscheinungen an der Grenzfläche flüssig-flüssig und denen an der Grenzfläche flüssig-gasförmig wurde früh erkannt. Quincke [5]) war der erste, der eine größere Anzahl solcher Spannungen zwischen verschiedenen Flüssigkeiten maß und ihre Beziehungen zu den Spannungen der reinen Flüssigkeiten gegen Luft verfolgte.

Neuerdings wurde besonders häufig die Spannung an der Grenzfläche Quecksilber—wässrige Lösungen gemessen mit dem Ziel, die kapillarelektrischen Vorgänge aufzuklären.

Statische und dynamische Grenzflächenspannungen.

Die nachfolgende Tabelle enthält eine Anzahl statischer Grenzflächenspannungen von verschiedenen Beobachtern mit ver-

---

[1]) v. Lerch, Drud. Ann. **9**, 434 (1902).
[2]) A. Pockels, Wied. Ann. **67**, 668 (1899); ferner auch Watson, loc. cit. S. 126.
[3]) Antonow, Journ. d. chim. phys. **5**, 372 (1907); W. C. U. Lewis, Phil. Mag. (6), **15**, 499 (1908).
[4]) Cantor, Wied. Ann. **47**, 399 (1892).
[5]) loc. cit. S. 126.

Digitized by Google

schiedenen Methoden gemessen. Man ersieht aus den Zahlen zunächst nur, daß die σ-Werte von derselben Größenordnung sind wie die der σ (f—g), wenn sie auch im allgemeinen etwas kleiner sind.

Tabelle 30.

Flüssigkeitspaar	Methode	σ	Beobachter
Quecksilber — Wasser (20°)	Flache Tropfen	370	Lenkewitz[1])
Quecksilber — Benzol (20°)	Tropfendruck	342	Cantor[2])
Quecksilber — Äthylalkohol (20°)	Flache Tropfen	364	Lenkewitz[1])
Wasser — Petroleumkohlenwasserstoff (16°)	Tropfengewicht	48	Lewis[3])
Wasser — Benzol (20°)	„	32,6	Antonow[4])
Wasser — Terpentinöl		12,4	Quincke[5])
Wasser — Isobutylalkohol (18°)	„	1,76	Antonow[4])
Wasser — Isoamylalkohol (20°)	„	4,42	„
Wasser — Äthyläther (20°)	„	9,69	„
Wasser — Chloroform (20°)	„	27,7	„
Methylalkohol — Schwefelkohlenstoff (18°)	„	0,82	„

Viel kleiner sind natürlich die dynamischen Spannungen bei zwei völlig mischbaren Flüssigkeiten. Quincke[6]) hat nach der Methode der Tropfengewichte die dynamische Spannung von Äthylalkohol gegen wässrige Salzlösungen gemessen (Lösungen der Sulfate des Zinkes, Kupfers u. a.) — bei diesen zergeht der austretende Tropfen nicht gleich in Schlieren, sondern behält zunächst seine Form — und fand Werte zwischen $0{,}8-3\,\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$. Die Methode der schwingenden Strahlen dürfte sich zur Messung dieser Spannungen wieder besonders empfehlen.

Systeme, in denen die eine Phase (bezw. beide) einen weiteren Stoff gelöst enthalten, sind nicht sehr umfassend untersucht worden; immerhin genügen die Versuche von v. Lerch[7]) und von Lewis[8]), um die wesentlichen Züge der Erscheinung kennen zu lernen. v. Lerch hat mit der Steighöhenmethode die Spannung an der Grenzfläche Wasser — Benzol bei Gegenwart einer Reihe anorganischer und organischer Säuren, Alkalien und Salze bestimmt, während Lewis mit einer Tropfengewichtsmethode, die Spannung an einer

[1]) loc. cit. S. 126.
[2]) loc. cit. S. 127.
[3]) loc. cit. S. 127.
[4]) loc. cit. S. 127; diese sind vor allem so ausgeführt, daß sie sicher statische Werte sind (siehe S. 139).
[5]) loc. cit. S. 126.
[6]) Drud. Ann. 9, 11 (1902).
[7]) loc. cit. S. 127.
[8]) loc. cit. S. 127.

Digitized by Google

Grenzfläche Wasser — Petroleumkohlenwasserstoff bei Gegenwart von glykocholsaurem Natrium, Methylorange und Kongorot untersuchte.

An der Grenzfläche Benzol — Wasser erniedrigen Säuren und Alkalien die Spannung, bei Wasser — Petroleumkohlenwasserstoff alle untersuchten Stoffe, und zwar erhält man wieder σ-c-Kurven mit ausgesprochen konvexer Biegung gegen die c-Achse, wie sie schon auf S. 65 als charakteristisch für „oberflächenaktive" Stoffe besprochen wurden. Für einen ziemlich ausgedehnten Bereich kleiner Konzentrationen läßt sich auch hier die dort eingeführte empirische Formel $(\sigma_M - \sigma_L) = s \cdot c^{\frac{1}{n}}$ anwenden.

In der nachfolgenden Tabelle sind für die Fälle Ammoniak in Wasser — Benzol und glykocholsaures Natrium in Wasser — Petroleumkohlenwasserstoff die nach der Formel berechneten Werte neben den beobachteten angeführt.

Tabelle 31.

NH_3 in Wasser — Benzol: $t = 15-16°$. $s = 7{,}16$; $\frac{1}{n} = 0{,}490$

c	σ (beob.)	σ (berech.)
$\frac{1}{\infty}$	32,3	32,3
0,0096	31,9	31,6
0,019	31,4	31,3
0,120	29,7	29,7
0,210	28,9	29,0
0,500	27,3	27,3

Glykocholsaures Natrium[1]) in Wasser — Petroleumkohlenwasserstoff; Zimmertemperatur. $s = 170{,}2$; $\frac{1}{n} = 0{,}471$

c	σ (beob.)	σ (berech.)
$\frac{1}{\infty}$	33,6	33,6
0,0000357	32,2	32,2
0,000357	28,1(?)	29,5
0,00178	25,2	25,0
0,00357	22,0	21,6
0,00446	20,7	20,2
0,00643	16,8	17,8
0,00893	14,7	15,0
0,0118	12,6	12,5

Ganz ähnlich wie für Ammoniak in Wasser — Benzol verlaufen die Kurven bei Lösungen von Pikrinsäure, Essigsäure und Natronlauge (wenn auch bei den beiden letzteren einige Punkte stark und unregelmässig herausfallen); die Werte von $\frac{1}{n}$ liegen auch bei ihnen

[1]) Sein Molekulargewicht wurde nach Lewis (Phil. Mag. 15, 506, 1908) aus Siedepunktsversuchen in Alkohol zu 280 genommen; in Wasser ist das Salz praktisch vollständig dissoziiert, denn nach Gefrierpunkts- und Siedepunktsversuchen ergibt sich ein Molargewicht von 140.

Digitized by Google

in der Gegend von 0,5; ebenso ergab sich für Methylorange in Wasser — Petroleumkohlenwasserstoff $\frac{1}{n} = 0{,}55$.

Bei einer Reihe starker Elektrolyte (HCl, NaCl, Na-Azetat) wurde die Spannung der Grenzfläche Wasser — Benzol nur ganz wenig geändert; die größten Abweichungen lagen zwischen 31,5 und 32,5. Meist trat eine kleine Verminderung des σ bei geringen Konzentrationen ein, worauf bei höheren das σ konstant blieb, bezw. ein wenig anstieg. Da sich das Neutralsalz, wie man sieht, sehr deutlich von seinen Komponenten unterschied — letztere beide erniedrigen das σ, ersteres nicht — so erhielt man bei der Neutralisation einer Säure mit einer Base eine σ-c-Kurve mit einem Maximum im Neutralpunkt.

Dies erinnert gleichfalls lebhaft an das Verhalten des σ wässriger Salzlösungen gegen Luft (S. 63). Auch dort war die ausgesprochene Verschiedenheit zwischen Säuren und Basen einerseits, Neutralsalzen andererseits.

Es wären noch Messungen zu erwähnen, bei denen die Spannung Quecksilber — Elektrolytlösung durch Konzentrationsänderung des Elektrolyten bezw. durch Zusatz weiterer gelöster Stoffe verändert wird. Aber es ist zweckmässiger, sie im Zusammenhange mit den kapillarelektrischen Erscheinungen abzuhandeln (siehe S. 188). Übrigens darf man auch an den Grenzflächen zwischen zwei andern Flüssigkeiten elektrische Einflüsse nicht außer acht lassen.

Der Einfluß der Temperatur.

Der Einfluß der Temperatur auf die Oberflächenspannung zweier Flüssigkeiten ist mannigfaltiger als der auf die Spannung flüssig-gasförmig. Denn mit steigender Temperatur nähern sich alle Flüssigkeiten ihrem kritischen Punkt, die Oberflächenspannung nimmt daher stets mit steigender Temperatur ab. Die Grenzflächenspannung wird beim kritischen Lösungspunkt der beiden Flüssigkeiten null; dieser kann sowohl ein oberer wie ein unterer sein: im ersten Fall sinkt die Grenzflächenspannung mit steigender Temperatur, im letzteren wächst sie. Ferner hat man es immer mit Lösungen zu tun und vergleicht verschieden konzentrierte Phasen bei verschiedenen Temperaturen: denn es ändert sich ja die Zusammensetzung der im Gleichgewicht befindlichen beiden flüssigen Phasen mit der Temperatur.

Es liegen nur wenig Messungen dieser Art vor. Nimmt man

Digitized by Google

vorläufig an, daß sich auch hier die Spannung in erster Annäherung gradlinig ändert, also nach einer Gleichung

$$\sigma_t = \sigma_0 (1 - \gamma t),$$

so ergibt sich das γ der Größenordnung nach wenig von dem bei den Oberflächenspannungen gefundenen verschieden.

Die nachfolgende Tabelle enthält einige γ-Werte, und zwar wurde bei der Berechnung als σ_0 einfach der σ-Wert bei der tieferen Temperatur genommen.

Tabelle 32.

Flüssigkeitspaar	σ_0		γ	Beobachter
Quecksilber — Benzol	342	(20°)	+ 0,004	Cantor [1])
Wasser — Petroleumkohlenwasserstoff	48	(16°)	+ 0,005	Lewis [2])
Wasser — Äther	9,12	(14°)	— 0,009	Antonow [3])

Bei Wasser—Äther steigt also die Grenzflächenspannung mit der Temperatur.

Irgend eine besonders einfache Beziehung nach Art der Ramsay-Shieldsschen Formel ist auch hier nicht zu erwarten, da man es ja stets mit Lösungen zu tun hat. (Siehe S. 70.)

Wenn der kritische Lösungspunkt erreicht ist, wird die statische Grenzflächenspannung null, die Flüssigkeiten werden vollkommen mischbar. Man hat bisweilen gesagt, beim völligen Lösen werde die Oberfläche unendlich groß, und hat die Möglichkeit angedeutet, daß die Grenzflächenspannung durch den Nullpunkt zu negativen Werten übergehe, und daß diese negative Spannung die „Oberflächenvergrößerung", d. h. völlige Auflösung bedinge. Dies Bild ist nicht zweckmäßig, denn die Auflösung besteht nicht in einem Oberflächenphänomen, es tritt keine Faltelung der Trennungsfläche zu einer unendlich großen Fläche ein, sondern ein Vorgang ganz andern Charakters, die Diffusion, bedingt die Auflösung; eine positive, dynamische Grenzflächenspannung besteht aber während der Dauer der ganzen Diffusion. Donnan [4]) hat die Frage näher erörtert, was eine negative Grenzflächenspannung bedeuten würde und zu welchen physikalischen Erscheinungen anderer Art sie führen könnte.

---

[1]) loc. cit. S. 127.
[2]) loc. cit. S. 127.
[3]) loc. cit. S. 127.
[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **46**, 197 (1903).

Digitized by Google

Der Einfluß des Druckes.

Während an der Trennungsfläche flüssig-gasförmig der Einfluß einer Änderung des Gesamtdruckes nicht verfolgt werden kann, läßt er sich für die Trennungsfläche zweier Flüssigkeiten bestimmen. Lynde[1]) hat derartige Versuche in der nachfolgenden Weise ausgeführt: es wurde die Steighöhe der einen Flüssigkeit in einem Kapillarrohr bestimmt, das in die andere Flüssigkeit hineinragte. Diese letztere erfüllte das Innere der Druckbombe und ermöglichte die Übertragung des Druckes. Zwei einander gegenüberliegende Fenster gestatteten es, die Bewegungen des Meniskus zu messen.

Es ist zu berücksichtigen, daß der Druck sowohl unmittelbar die Steighöhe ändert als auch mittelbar deshalb, weil er die Dichte ändert. Ist

$$\sigma = \frac{1}{2} r \cdot g \cdot h (\varrho_1 - \varrho_2)$$

die Gleichung für die Steighöhe, so ist

$$\frac{d\sigma}{dp} = \frac{1}{2} r g (\varrho_1 - \varrho_2) \frac{\partial h}{\partial p} + \frac{1}{2} r g h \left(\frac{\partial \varrho_1}{\partial p} - \frac{\partial \varrho_2}{\partial p}\right);$$

dividiert man schließlich durch die obere Gleichung, so ergibt sich

$$\frac{1}{\sigma}\frac{d\sigma}{dp} = \frac{1}{h}\frac{\partial h}{\partial p} + \frac{1}{\varrho_1 - \varrho_2}\left(\frac{\partial \varrho_1}{\partial p} - \frac{\partial \varrho_2}{\partial p}\right).$$

Den ersten Ausdruck rechts erhält man aus der Beobachtung, der zweite läßt sich aus den Kompressibilitäten der beiden Flüssigkeiten berechnen.

Der prozentische relative Druckkoeffizient $\left(\frac{100}{\sigma}\frac{d\sigma}{dp}\right)$ war sowohl positiv (bei Quecksilber — Wasser, Quecksilber — Äther, Wasser — Schwefelkohlenstoff), wie auch negativ (bei Wasser — Äther, Wasser — Chloroform); sein absoluter Wert erreichte ungefähr 1 % bei Quecksilber — Wasser und Wasser — Chloroform, 3 % bei Wasser — Schwefelkohlenstoff, und 20 % bei Wasser — Äther für eine Druckänderung bis zu etwa 3000 kg. In diesem Bereich ist der Druckkoeffizient der Grenzflächenspannung eine gradlinige Funktion des Druckes. Fraglos hängt sein Sinn und seine Größe auf das engste mit der Druckabhängigkeit der Löslichkeit der beiden Flüssigkeiten in einander zusammen, von der zur Zeit noch kaum Näheres bekannt ist.

---

[1]) Phys. Rev. **22**, 181 (1906).

Digitized by Google

Die Adsorption an der Grenzfläche flüssig-flüssig.

Da die Grenzflächenspannung genau so definiert ist wie die Oberflächenspannung flüssig-gasförmig, so lassen sich die gleichen Überlegungen durchführen, wie sie auf S. 51 angestellt wurden. Es gilt also auch hier die Gleichung

$$u = -\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc'}$$

d. h. es wird ein gelöster Stoff positiv adsorbiert, falls er die Grenzflächenspannung erniedrigt und umgekehrt.

Lewis[1]) hat auf Donnans Anregung die Formel quantitativ zu prüfen unternommen, und zwar für die Stoffe (glykocholsaures Natrium, Methylorange), für die er nachgewiesen hatte, daß sie die Grenzflächenspannung Wasser — Petroleumkohlenwasserstoff erniedrigen (siehe S. 128). Er emulgierte das Öl in der wässerigen Lösung und bestimmte unter dem Mikroskop die Tropfengröße und daraus die Oberflächengröße. Wie stark sich der Gehalt der Lösung nach der Verteilung der Tropfen ändert, erhielt er in der Weise, daß er die Grenzflächenspannung einmal gegen die ursprüngliche Lösung und dann gegen die Emulsion maß. Es zeigte sich tatsächlich eine Erhöhung der Grenzflächenspannung, also eine durch die Adsorption bedingte Verringerung der Konzentration. Die Formel ist also insofern bestätigt, als eine Verkleinerung der Oberflächenspannung tatsächlich mit einer Adsorption verknüpft ist. Lewis hat mit besonderer Sorgfalt noch nachgewiesen, daß man es tatsächlich mit einer Oberflächenverdichtung zu tun hat, nicht etwa mit einer Lösung des glykocholsauren Salzes im Kohlenwasserstoff oder dergl. Der letztere wurde mit dem Salz geschüttelt, abfiltriert und seine Spannung gegen reines Wasser gemessen; sie war gegen die eines nicht vorbehandelten Kohlenwasserstoffes unverändert: wenn man bedenkt, wie empfindlich die Spannung gegen kleine Mengen gelöster Stoffe ist, so folgt hieraus, daß das Salz durchaus unlöslich im Kohlenwasserstoff ist. Ebenso erwies sich die Spannung des letzteren als unverändert, nachdem es mit der Lösung des Salzes emulgiert gewesen war.

Die Adsorptionsformel versagte aber völlig nach der quantitativen Seite hin. So ergab sich unmittelbar ein $u = 4{,}7 \cdot 10^{-6}$ g; berech-

[1]) loc. cit. S. 127.

Digitized by Google

nete man aber das u aus dem Ausdruck $-\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc}$[1], so erhielt man den fast hundertmal kleineren Wert $5{,}5 \cdot 10^{-8}$ g. Zu ähnlichen Ergebnissen führten Versuche mit Kongorot und Methylorange. Die Schuld an der Abweichung liegt auch nicht an der Methode, mit der die Adsorption gemessen wurde; denn bei dem glykocholsauren Salz fand sich nach einer anderen Methode, die im Prinzip der auf S. 75 mitgeteilten Methode des Schaumabschöpfens glich, ein wenig verschiedener Wert des u.

Man könnte denken, daß die betreffenden gelösten Stoffe nicht im wahren Sinne gelöst sind; aber bei dem glykocholsauren Natrium ergaben Gefrierpunkts- und Siedepunktsmessungen ein Molargewicht von 140. Immerhin ist bedenklich, daß die Lösungen dieses Salzes im Laufe der Zeit chemische Veränderungen erleiden und daß auch die anderen Stoffe hochmolekular sind, so daß man mit der Möglichkeit von chemischen Vorgängen an der Grenzfläche rechnen muß (siehe S. 79). Es wurden auch keine Versuche ausgeführt, aus denen man auf die Existenz eines Gleichgewichts schließen darf.

Andererseits bleibt es nicht ausgeschlossen, daß die Adsorptionsformel in der benutzten Gestalt die Erscheinungen nicht quantitativ beschreibt; es sind die auf S. 54 geäußerten Bedenken zu berücksichtigen, daß man wohl eher die lyotropen als die osmotischen Veränderungen einzuführen hat, die ein gelöster Stoff hervorruft, so daß die Adsorptionsformel in der erwähnten Gestalt nicht ausreicht, um die beobachteten Erscheinungen quantitativ wiederzugeben.

Eine Adsorptionsisotherme wurde von Lewis nicht gemessen; es ist durchaus wahrscheinlich, daß die Gleichung $\frac{x}{m} = \alpha \cdot c^{\frac{1}{n}}$ (siehe S. 76 und 94) auch hier gilt.

Lewis suchte vergeblich bei der Adsorption des glykocholsauren Natriums an der Grenzfläche Wasser — Petroleumkohlenwasserstoff eine Adsorptionswärme zu messen. Aber er konnte aus der Änderung des Sinnes des Temperaturkoeffizienten der Grenzflächenspannung zeigen, daß sie positiv sein muß. Schon in Tabelle S. 131 ist der positive Wert des Temperaturkoeffizienten γ für das System Wasser — Petroleumkohlenwasserstoff eingetragen.

[1]) Es wurde nicht die in Tabelle 31 aufgeführte σ-c-Kurve benutzt, sondern eine andere Versuchsreihe, die Lewis für genauer hält; auch diese erfüllt die S. 129 besprochene σ-c-Formel ausreichend; sie wurde in der erwähnten Tabelle nur deshalb nicht benutzt, da der Bereich der Konzentrationen viel kleiner ist.

Digitized by Google

Bei einer Lösung des glykocholsauren Salzes (3 g i. L.) ergab sich ein negatives $\gamma = -0{,}004$; die Spannung steigt also bei der Lösung mit steigender Temperatur (von 11,76 dyn/cm bei 16° auf 14,4 bei 67°) und sinkt bei den reinen Flüssigkeiten (von 48 dyn/cm bei 16° auf 37,1 bei 67°). Es wird offenbar bei höherer Temperatur weniger adsorbiert wie bei der tieferen, die Adsorption wird durch das Sinken der Temperatur begünstigt, die Adsorptionswärme ist nach dem Prinzip von van't Hoff und Le Chatelier positiv.

Auch an der Trennungsfläche zweier Flüssigkeiten können, wie an der Trennungsfläche Flüssigkeit — Gas, feste Häutchen oder zähe Schichten entstehen; quantitative Messungen dieser Art scheinen nicht vorzuliegen.

Wie früher (S. 78) kurz die festen Häute gestreift wurden, die durch Oxydation an geschmolzenen Metallen entstehen, so sind hier besonders häufig die festen Häute untersucht worden, die durch chemische Wechselwirkung an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten auftreten. An solchen Membranen, die sich durch die Reaktion zwischen Kupfersulfat- und Ferrozyankaliumlösung gebildet hatten, beobachtete Traube[1]) zuerst künstlich erzeugte osmotische Vorgänge, und auch die ebenfalls von ihm zuerst beschriebenen sog. Pflanzenvegetationen im Reagensglase beruhen auf Phänomenen gleicher Art. Quincke[2]) hat eine große Zahl solcher Erscheinungen beschrieben und Leduc[3]) neuerdings wieder die Aufmerksamkeit auf sie gelenkt.

Die Erscheinung besteht in folgendem: legt man z. B. einen Kristall eines Mangansalzes in eine Wasserglaslösung geeigneter Konzentration, so wachsen aus dem Kristall stammartige Schläuche nach oben, die seitliche Äste ausstrahlen, welche sich wiederum in feine Zweige ausgabeln, so daß schließlich ein pflanzen- oder moosartiges Gebilde das Reagensglas erfüllt.

Die Erscheinung erklärt sich daraus, daß der Kristall zunächst in der Wasserglaslösung gelöst wird; sobald sie übersättigt ist, bildet sich ein Häutchen von festem Mangansilikat um die den Kristall umhüllende Mangansalzlösung. Diese Membran ist halbdurchlässig: Wasser tritt durch, nicht aber das Silikat. Die Haut wird durch das eindringende Wasser so lange gespannt, bis an einer besonders nachgiebigen Stelle ein Strahl der Mangansalzlösung in die Silikat-

---

[1]) Traube, Gesammelte Abhandlungen S. 200 u. folg.; vor allem S. 275—276.
[2]) z. B. Drud. Ann. **11**, 449 (1903).
[3]) u. a. C. R. **144**, 39 (1907).

Digitized by Google

lösung gespritzt wird. Dieser umhüllt sich gleich mit einer Haut von Mangansilikat, und das Spiel wiederholt sich an ihm von neuem. Die Wachstumsrichtung ist dadurch bedingt, daß die Haut immer oben am dünnsten ist, also dort am ersten nachgibt. Die ungleichmäßige Dicke hat ihre Ursache darin, daß oben in der Zelle sich die spezifisch leichteste, also verdünnteste Lösung ansammelt [1]).

Von theoretischem Interesse sind die Vorgänge insofern, als sie die Formen der Strahlen und Schlieren gewissermaßen versteinert erkennen lassen, ganz abgesehen von interessanten Beziehungen zu physiologischen Erscheinungen.

Was die Adsorptionsgeschwindigkeit betrifft, so gibt hier nicht einfach der Übergang von dynamischer zu statischer Spannung ein Maß für dieselbe, wie es früher der Fall war (S. 81); denn nicht nur die Verdichtung des gelösten Stoffes kommt hierbei in Frage, sondern auch die Diffusion der beiden Flüssigkeiten ineinander. Immerhin darf man es als eine Bestätigung der Regel, daß die Adsorption rasch erfolgt, ansehen, wenn die Spannung Äther—Wasser im ersten Augenblick 9,9 dyn/cm groß ist, nach wenigen Minuten 9,1 dyn/cm und nach 200 Minuten 8,2 dyn/cm.

Die Spannung an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten und die Oberflächenspannungen der letzteren gegen den Gasraum.

Die Frage nach einem Zusammenhange zwischen der Spannung an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten und den Oberflächenspannungen der reinen Flüssigkeiten gegen den Gasraum wurde sehr früh gestellt. Verursacht war dies durch den Umstand, daß sich die eigentümlichen Bewegungserscheinungen der Beobachtung aufdrängten, die bei der Berührung zweier Flüssigkeiten mit sehr verschiedener Oberflächenspannung auftreten. Sie sind aus dem Verhalten von Wasser gegen Alkohol wohlbekannt, und es ist hier nicht der Ort, sie im einzelnen zu beschreiben. Das Wesentliche besteht darin, daß ein Tropfen einer Flüssigkeit B auf die Oberfläche einer zweiten A gebracht nicht allgemein in Ruhe bleibt, sondern daß er sehr häufig in einer feinen Schicht über die Oberfläche der Flüssigkeit A ausgebreitet wird.

Es fragt sich, unter welchen Bedingungen findet eine solche Ausbreitung statt? Wenn sich der Tropfen von B auf A so befindet, wie es in Fig. 23 dargestellt ist, so steht der Punkt P offenbar unter dem Einfluß dreier Kraftrichtungen: in der Richtung

[1]) Siehe Traube, loc. cit. S. 135.

Digitized by Google

PA wird die Oberflächenspannung σ_A der Flüssigkeit A gegen den Gasraum wirken, in der Richtung PB die Oberflächenspannung der reinen Flüssigkeit B, in der Richtung PC der Spannung an der Grenzfläche von A und B σ_{A-B}. Es sei zunächst angenommen, daß die Flüssigkeiten im Gleichgewicht völlig miteinander mischbar sind, daß also σ_{A-B} als dynamische, der null zustrebende Spannung sehr klein ist: dann wird sich die Flüssigkeit B über A ausbreiten, wenn $\sigma_A > \sigma_B$ ist. Das Experiment bestätigt auch durchaus den Satz, daß sich von zwei völlig mischbaren Flüssigkeiten die mit der kleineren Oberflächenspannung auf der mit der größeren ausbreitet. Man kann also aus den bloßen Ausbreitungserscheinungen darauf schließen, welche von zwei völlig mischbaren Flüssigkeiten die größere Oberflächenspannung hat. Schon sehr kleine Unterschiede im σ machen sich so bemerkbar; denn es breitet sich eine wärmere Flüssigkeit auf einer chemisch völlig gleichen, kälteren aus.

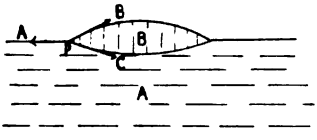


Fig. 23.

Hat das σ_{A-B} endliche Werte, sind die Flüssigkeiten also nicht völlig mischbar, so ergeben sich verschiedene Möglichkeiten. Es mag immer $\sigma_A > \sigma_B$ sein, nur soll einmal σ_{A-B} groß, das andere Mal klein sein. Damit sich B auf A ausbreitet, muß nach der Fig. 23

$$\sigma_A > \sigma_B + \sigma_{A-B}$$

sein. Ist σ_{A-B} ziemlich groß, so kann der Fall eintreten, daß σ_A nicht merklich größer als $\sigma_B + \sigma_{A-B}$ ist. Man muß nämlich weiter noch bedenken, daß σ_A und σ_B nicht unverändert bleiben; B löst sich in A und umgekehrt, und zwar dürfte nach den Überlegungen auf S. 58 die veränderte statische Spannung von A σ_A' kleiner als σ_A sein, während σ_B' eher größer als σ_B sein dürfte. und selbst bei den allerunlöslichsten Stoffen (etwa Petroleum in Wasser) wird man annehmen, daß etwas vom Dampf von B (Petroleum) an der Oberfläche von A (Wasser) verdichtet ist und die Spannung so herabsetzt. Daher kann leicht die Bedingung erfüllt werden

$$\sigma_A' = \sigma_B' + \sigma_{A-B}.$$

In diesem Falle braucht sich nicht einmal der erste Tropfen von B auf A auszubreiten: der Dampf von B bezw. die ersten Spuren der Flüssigkeit genügen, das σ_A zum σ_A' zu erniedrigen, und der Rest der Flüssigkeit bleibt linsenförmig auf der Oberfläche ruhen. Dieser Fall tritt in der Tat vor allem dann auf, wenn σ_{A-B} ziemlich

Digitized by Google

groß ist, z. B. bei Wasser—Petroleum, Wasser—Benzol, Wasser—Chloroform u. a. m.

Ist umgekehrt σ_{A-B} sehr klein, wie bei Flüssigkeiten, die ziemlich reichlich miteinander mischbar sind, so beobachtet man folgendes: der erste Tropfen von B breitet sich auf A aus, eben weil

$$\sigma_A > \sigma_B + \sigma_{A-B}.$$

Er genügt durchaus nicht, um B an A zu sättigen und σ_A so weit auf ein σ_A' herabzusetzen, daß nicht noch ein weiterer Tropfen von B sich ausbreitet, weil noch

$$\sigma_A' > \sigma_B + \sigma_{A-B}.$$

Und so kann es bei vielen weiteren Tropfen fortgehen und hört erst auf, wenn A mit einer Schicht von B überzogen ist. Dieser Fall ist in der Tat bei Flüssigkeitspaaren mit kleinem σ_{A-B}, wie Wasser—Äthyläther, Wasser—Terpentinöl, Wasser—Leinöl u. a. m. erfüllt.

Alles was σ_{A-B} verkleinert, begünstigt auch die Ausbreitung. Zu diesen Bedingungen gehört die Anwesenheit von gelösten Stoffen, die das σ_{A-B} stark herabsetzen. Während z. B. das reine Petroleum mit einem $\sigma_{A-B} = 48{,}3$ auf Wasser linsenförmig ruhen bleibt, breitet sich mastix-haltiges Petroleum mit einem $\sigma_{A-B} = 16{,}3$ lebhaft aus [1].

Dies gilt für Stoffe, die vor allem in B löslich und so die Spannung σ_B und σ_{A-B} erniedrigen. Bei solchen gelösten Stoffen, die auch in A löslich sind und die Spannung σ_A herabsetzen, wird umgekehrt die Bildung linsenförmiger Tropfen von B auf A begünstigt. Hat man z. B. ein Öl, das Fettsäuren enthält, und bringt man davon einen Tropfen auf Wasser, so wird sich die Fettsäure zuerst ausbreiten, denn sowohl deren σ_B wie vor allem deren σ_{A-B} ist kleiner als das σ_B bezw. σ_{A-B} des Öls; durch die so auf der Wasseroberfläche entstehende Fettsäureschicht wird deren Spannung so erniedrigt, daß der Rest des Öls sich gar nicht ausbreitet, weil eben σ_A' nicht mehr größer als $\sigma_B + \sigma_{A-B}$ ist. Es ist nicht einmal ausgeschlossen, daß an der Oberfläche eine hydrolytische Spaltung des Öls begünstigt wird — weil ja die Ölsäure die Spannung so stark erniedrigt (siehe S. 116) —, so daß auch bei einem ursprünglich ölsäurefreien Öl die eben beschriebene Erscheinung beobachtet wird.

Das Gleiche gilt, wenn die Oberfläche von A von vornherein mit einem oberflächenaktiven Stoff verunreinigt ist; das σ_A ist dann gleich am Anfang so klein, daß es das $\sigma_B + \sigma_{A-B}$ nicht überwiegt.

---

[1]) A. Pockels, loc. cit. S. 127.

Digitized by Google

Es ist daher unter Umständen ein Kennzeichen der Reinheit einer Oberfläche, z. B. der des Quecksilbers, daß sich ein Tropfen einer andern Flüssigkeit darauf ausbreitet.

Es erhebt sich jetzt die Frage: ist für den Fall, daß ein Tropfen linsenförmig auf einer Flüssigkeit ruht, wirklich ein Gleichgewicht

$$\sigma_A' = \sigma_B' + \sigma_{A-B}$$

vorhanden, d. h. ist die Richtung, in der $\sigma_B' + \sigma_{A-B}$ wirkt, der von σ_A' gleich aber entgegengesetzt, oder stoßen die beiden Flüssigkeiten in einem endlichen Randwinkel zusammen, dessen Kosinus dann in die Formel eingehen würde. Tatsächlich scheint der Randwinkel meist praktisch null zu sein, denn innerhalb der Fehlergrenzen erweist sich $\sigma_{A-B} = \sigma_A' - \sigma_B'$,

vorausgesetzt, daß man wirklich dafür sorgt, daß man die Gleichgewichtsspannungen σ_A' und σ_B', nicht das σ_A und σ_B, in die Gleichung einsetzt. Diese Bedingung hat von den bisherigen Beobachtern eigentlich nur Antonow[1]) ausreichend erfüllt, und sie ist keineswegs ganz leicht zu erfüllen. So fand der genannte Forscher bei mit Chloroform gesättigtem Wasser ohne besondere Vorsichtsmaßregeln ein σ_A' von 61—64 dyn/cm; wurde aber die Flüssigkeit in der Weise in die Versuchspipette gedrückt, daß der pressende Luftstrom ein Chloroform-Wassergemisch passierte, also mit Chloroformdampf gesättigt war, so ergab sich ein Wert von 54,0 dyn/cm.

In der nachfolgenden Tabelle, die zur Prüfung dieser Formel nach den Ergebnissen von Antonow mitgeteilt ist, bezieht sich das σ_A' stets auf Wasser, das σ_B' auf die andere Flüssigkeit.

Tabelle 33.

Flüssigkeitspaar	σ_A'	σ_B'	$\sigma_{A-B} = \sigma_A' - \sigma_B'$	σ_{A-B} (beob.)
Wasser — Benzol	60,0	28,2	31,8	32,6
Wasser — Isobutylalkokol	23,9	22,5	1,4	1,76
Wasser — Isoamylalkohol	25,7	21,1	4,6	4,4
Wasser — Äthyläther	26,7	17,3	9,4	9,12
Wasser — Chloroform	54,0	26,6	27,4	27,7

Man kann also die Grenzflächenspannung wohl aus den Gleichgewichtsspannungen, keineswegs aus den Oberflächenspannungen der reinen Flüssigkeiten berechnen.

Von Interesse ist das Verhalten der Flüssigkeiten in ihrem kritischen Mischungspunkt. Dort ist $\sigma_{A-B} = 0$, also nach der erwähnten Gleichung $\sigma_A' = \sigma_B'$.

[1]) loc. cit. S. 127.

Digitized by Google

Nun ergaben aber die Versuche von Whatmough[1]) — und Antonow bestätigte es —, daß bereits in merklicher Entfernung vom kritischen Mischungspunkt die Oberflächenspannungen der beiden Schichten sich nur sehr wenig voneinander unterscheiden. Es nähert sich also das σ_{A-B} ganz allmählich dem Nullwert; d. h. es ist nicht nur selbst im kritischen Mischungspunkt null, sondern auch $\frac{d\,\sigma_{A-B}}{d\,t} = 0$.

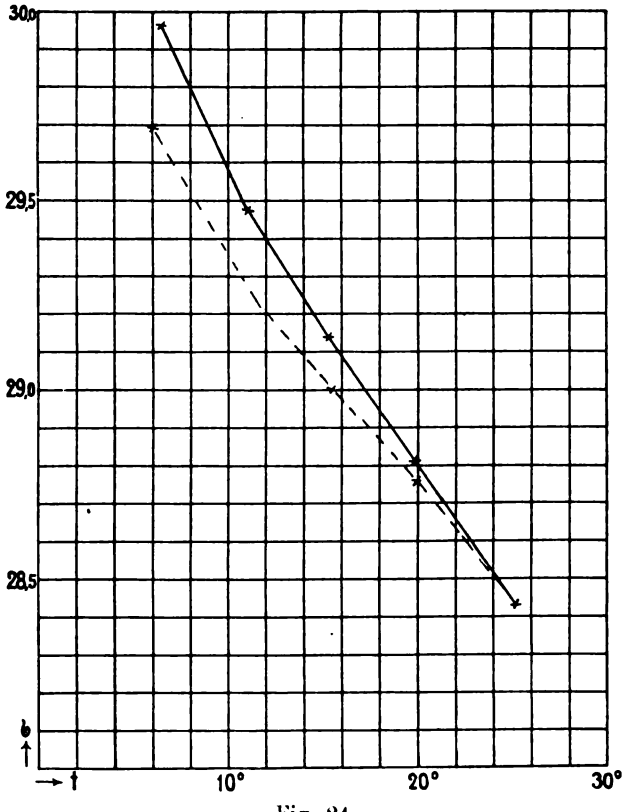


Fig. 24.

Dies ließ sich durchaus erwarten; nach der Theorie von van der Waals ist bei der kritischen Temperatur einer Flüssigkeit nicht nur ihre Oberflächenspannung, sondern auch deren Differentialquotient nach der Temperatur gleich null (siehe S. 37). Es spricht alles dafür, daß sich zwei flüssige Phasen ebenso verhalten sollten.

In Fig. 24 sind nach Versuchen von Whatmough die σ-t-

[1]) loc. cit. S. 58.

Digitized by Google

Kurven für Wasser — Isobuttersäure (kritischer Mischungspunkt etwa 24°) eingetragen; man erkennt, wie sie sich berührend in die

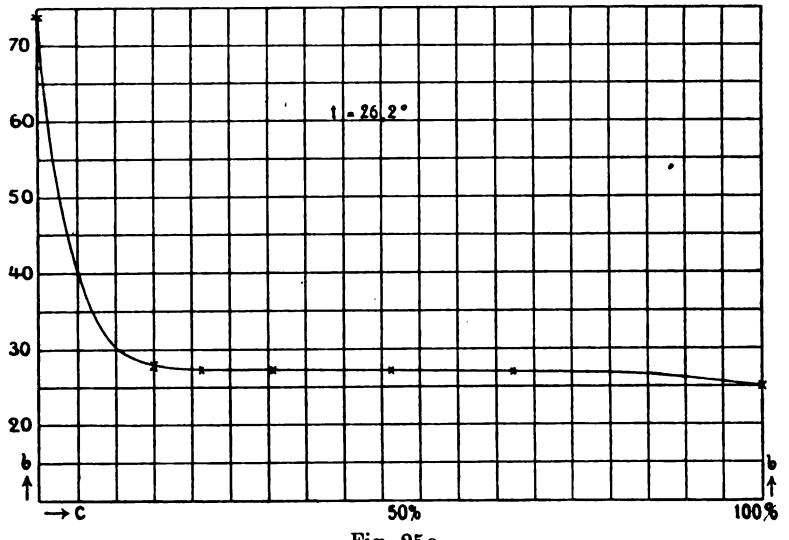


Fig. 25a.

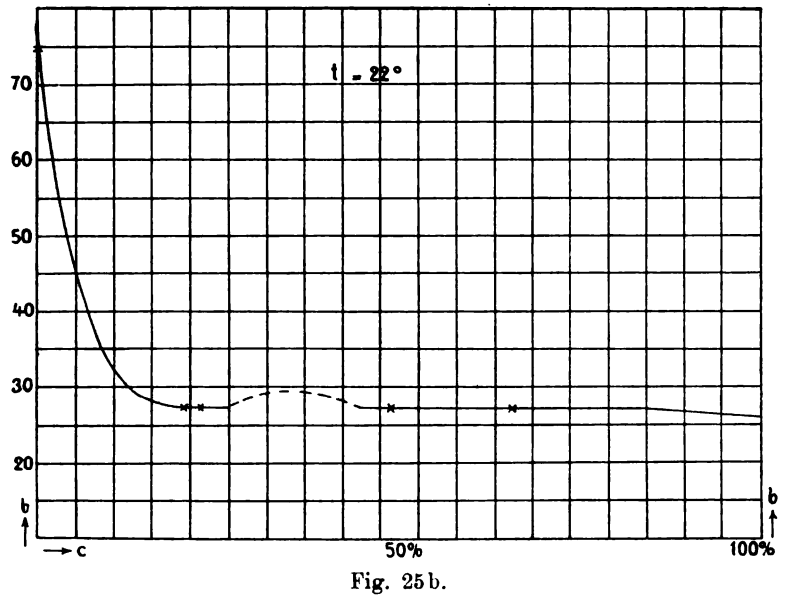


Fig. 25b.

σ-t-Kurve der Lösung über 25° einmünden. Es könnte zunächst etwas seltsam scheinen, daß zwei Phasen so verschiedener Zusammensetzung, wie etwa Wasser — Isobuttersäure bei 15° (18,82 % Iso-

Digitized by Google

buttersäure im Wasser, 62,59 % in der Isobuttersäurephase), so wenig verschiedene Oberflächenspannungen haben (29,1 bezw. 29,0 dyn/cm). Dies wird aber verständlich, wenn man etwa die σ-c-Kurve für wässerige Isobuttersäurelösungen bei 26° und 22° vergleicht, wie sie Fig. 25a und b nach Versuchen von Antonow darstellen; das kritische Gebiet fällt in den horizontalen Ast der Kurve, in der sich die Spannung nur sehr wenig mit der Konzentration ändert.

Entstehung fester Häutchen bei der Ausbreitung.

Wie man, wenn eine Flüssigkeit mit kleinerer Spannung B in einer mit größerer A gelöst ist, durch Adsorption von der einen Seite zum Gleichgewicht gelangt, so erreicht man es durch die Ausbreitung von B auf A von der andern Seite. Ein Beispiel hierfür ist z. B. die Tatsache, daß man zu denselben festen Oberflächenhäutchen gelangt, wenn gewisse Flüssigkeiten sich auf anderen ausbreiten, wie durch Adsorption (siehe S. 78). Metcalf[1]) hat das Verhalten von Peptonlösungen in dieser Richtung untersucht. Läßt man z. B. einen Tropfen einer solchen auf Wasser sich ausbreiten, so erhält man eine feste Membran von denselben Eigenschaften, wie sie in der Peptonlösung durch Adsorption von selbst entsteht[2]). Peptonlösungen verhalten sich den oben behandelten Farbstofflösungen durchaus ähnlich: es bildet sich im Laufe der Zeit ein Häutchen an der Oberfläche, das zunehmend fester wird, bis es einen Gleichgewichtszustand erreicht. Da die Gasatmosphäre ohne jeden Einfluß ist, nimmt man auch hier zur Erklärung an, daß der zunächst adsorbierte Stoff, sei es wegen geringer Löslichkeit in der Oberfläche oder, wohl richtiger, infolge einer chemischen Umwandlung fest wird.

Bei den Ausbreitungsversuchen gelangt das Pepton von vornherein in größerer Menge in die Oberfläche als dem Adsorptionsgleichgewicht entspricht. Ein Teil diffundiert daher in die Masse der Flüssigkeit hinein; gleichzeitig setzt das Erhärten ein. Beide Vorgänge überlagern sich und, da sie einander entgegenwirken, ist es verständlich, daß das Erhärten anfangs sehr langsam erfolgt, ja daß sogar ein Minimum der Festigkeit des Häutchens auftritt.

Mit Hilfe dieser festen Peptonhäutchen konnte Metcalf

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **52**, 1 (1905). Die Peptonlösungen nähern sich in ihren Eigenschaften mehr den richtigen als den kolloiden Lösungen (siehe S. 77).

[2]) Ramsden, Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 336 (1904).

Digitized by Google

zeigen, daß eine Flüssigkeit sich auch über alle benetzten festen Flächen ausbreitet. Die Peptonmembrane sind so elastisch, daß sich ihre Festigkeit beträchtlich ändert, wenn man sie streckt, d. h. wenn man die Flüssigkeitsoberfläche vergrößert. Läßt man nun eine Peptonlösung über Wasser sich ausbreiten, das einen Trichter bis zum Rande füllt, so ergibt sich ein Häutchen von gegebener Festigkeit. Wenn man dann das Wasser im Trichter sinken läßt, so nimmt die Festigkeit ab, obwohl die freie Flüssigkeitsoberfläche ohne Berücksichtigung der benetzten festen Flächen kleiner geworden ist. Das Umgekehrte tritt ein, wenn man erst den Tropfen auf der niedrig im Trichter befindlichen Wasserfläche sich ausbreiten und dann das Wasser steigen läßt. Dies erklärt sich einfach daraus, daß die Peptonmembran auch über die benetzten Trichterwände ausgebreitet ist. Besondere Versuche, durch die die benetzte Fläche verkleinert wird, bestätigen diese Erklärung: die Festigkeit ändert sich stets in der erwarteten Weise.

IV. Die Trennungsfläche fest-flüssig.

Allgemeines.

Wie die Erscheinungen an der Trennungsfläche flüssig-flüssig sehr weitgehend den an der Grenzfläche flüssig-gasförmig gleichen, so gleichen die an der Trennungsfläche fest-flüssig denen an der Grenzfläche fest-gasförmig. Da die eine Phase fest ist, versagen wieder alle sonst verwendeten Meßmethoden zur Bestimmung der Grenzflächenspannung. Daß sie existiert, ist aber auch hier nicht zu bezweifeln. Kleine Kristalle sind löslicher als große: diese Tatsache entspricht ganz der größeren Flüchtigkeit kleiner Kristalle und läßt sich nur auf Grund des Bestehens einer Spannung fest-flüssig deuten.

Die zuerst von Ostwald abgeleitete Beziehung von der größeren Löslichkeit kleiner Tropfen bezw. kleiner Kristalle gleicht völlig der auf S. 47 abgeleiteten Gleichung für die größere Flüchtigkeit kleiner Tropfen. Es seien zwei Tropfen oder kugelförmig gedachte Teilchen eines amorph-festen oder regulär kristallinischen Körpers A in einer Flüssigkeit B im Lösungsgleichgewicht; die Radien seien r_1 und r_2. Die Löslichkeit sei so gering, daß die van't Hoffschen Gesetze gelten; die osmotischen Drucke im Gleichgewicht seien p_1

Digitized by Google

und p_2. Für die Oberflächenarbeit, die aufgewandt wird, um die Menge d w von dem einen Teilchen zum andern zu übertragen, gilt dieselbe Überlegung, wie sie S. 47 angestellt wurde.

Die Oberflächenarbeit wird

$$\frac{2\sigma}{\varrho}\left(\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_2}\right)dw$$

wo ϱ die Dichte des festen Stoffes ist.

Die Arbeit bei der isothermen, osmotischen Destillation ist einfach

$$RT\ln\frac{p_2}{p_1}dw.$$

Es ergibt sich also die Gleichung

$$RT\ln\frac{p_2}{p_1}=\frac{2\sigma}{\varrho}\left(\frac{1}{r_2}-\frac{1}{r_1}\right) \qquad (1)$$

p_2 und p_1 sind den Löslichkeiten λ_2 und λ_1 proportional: nimmt man ferner r_1 als sehr groß an, d. h. es soll der eine Tropfen bezw. der eine feste Körper die gewöhnliche ebene Oberfläche haben, so ist seine Löslichkeit gleich der gewöhnlichen λ. Setzt man dann noch für λ_2 λ_ω und läßt bei r_2 den Index fort, so ergibt sich die Gleichung

$$RT\ln\frac{\lambda_\omega}{\lambda}=\frac{2\sigma}{\varrho\cdot r}. \qquad (2)$$

Es läßt sich also aus der Löslichkeit λ_ω kleiner Teilchen vom Radius r, der gewöhnlichen Löslichkeit λ und der Dichte der Teilchen ϱ, die Spannung σ an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten bezw. des festen Körpers und der Flüssigkeit bestimmen.

Ostwald[1]) und Hulett[2]) haben derartige Versuche ausgeführt. Letzterer fand z. B. für Teilchen von Gips, deren Radius mit dem

---

[1]) Ostwald, der diese Gleichung zuerst abgeleitet hat (Zeitschr. f. phys. Chem. **34**, 503, 1900) schreibt

$$RT\ln\frac{c_2}{c_1}=3\varphi\sigma\left(\frac{1}{r_2}-\frac{1}{r_1}\right);$$

hier bedeuten c_2 und c_1 die Löslichkeiten der Teilchen, φ das Molekularvolum, also $\frac{M}{\varrho}$. Das Molekulargewicht M geht auch in die im Text stehende Formel ein; denn wenn man alles in absolutem Maße ausdrückt, muß R durch M dividiert werden. Es bleibt aber eine Verschiedenheit in den Zahlenfaktoren, bei Ostwald 3 statt 2. Dies kommt daher, daß Ostwald eine integrale Betrachtung anwendet, bei der er eine Anzahl Teilchen vom Radius r_1 in solche vom Radius r_2 verwandelt und diese Oberflächenarbeit berechnet, statt der Arbeit, die gewonnen wird, wenn man eine kleine Menge vom ersten Teil wegnimmt und dem zweiten zufügt. Die letztere Betrachtungsweise ist aber die richtige, denn nur bei ihr kann man die Löslichkeit p der Teilchen als konstant betrachten, während sie bei Ostwald variabel ist und beim Verschwinden der Teilchen undefinierte Werte annimmt.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **37**, 385 (1901).

Digitized by Google

Mikroskop zu etwa 0,00003 cm bestimmt wurde, eine mit Hilfe der Leitfähigkeit gemessene Löslichkeit von 18,2 Millimolen i. L., während Teilchen vom Radius 0,0002 cm noch die normale Löslichkeit von 15,33 Millimolen i. L. zeigten. Aus Formel 1 S. 144 berechnet sich ein $\sigma = 1100$ dyn/cm.[1]) In ähnlicher Weise ergab sich für Baryumsulfat ein $\sigma = 4000$ dyn/cm.

Die σ-Werte sind, wie zu erwarten war, recht groß; voraussichtlich dürften sie bei Stoffen, die so unlöslich sind wie Kohle, noch viel höhere Werte erreichen.

Auch die früher S. 90 angestellte Stetigkeitsbetrachtung läßt sich auf die Grenzfläche fest-flüssig übertragen. Hat man zwei nicht mischbare Flüssigkeiten mit der Grenzflächenspannung σ, und kühlt man sie soweit ab, daß die eine amorph erstarrt, so wird man nicht glauben wollen, daß das σ verschwindet; im Gegenteil es wird, da es meist mit sinkender Temperatur steigt, für die Trennungsfläche fest-flüssig größer sein als für die frühere Trennungsfläche.

Es sei bemerkt, daß sich die Betrachtungen der nachfolgenden Abschnitte vor allem auf amorph-feste Stoffe beziehen.

Die Adsorption aus Lösungen; Allgemeines.

Wie bei der Trennungfläche fest-gasförmig ist auch hier die Adsorption am eingehendsten untersucht worden. Das System, um das es sich vor allem handelt, besteht aus einer flüssigen Lösung und einer festen Phase, in der der gelöste Stoff praktisch unlöslich ist. Es gleicht dies System durchaus dem auf S. 50 betrachteten, bei der eine flüssige Lösung neben einem Gasraum bestand, in dem der gelöste Stoff nur in geringer Menge vorhanden war. Da keine besonderen Voraussetzungen für die Grenzflächenspannung σ (s—f) (s—f = fest-flüssig) eingeführt worden sind, läßt sich genau derselbe Kreisprozeß ansetzen, wie er sich auf S. 50 findet. Es ergibt sich wieder der bekannte Satz

$$u = -\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc}.$$

σ-c-Kurven sind an der Trennungsfläche fest-flüssig unbekannt. Man darf aber wieder annehmen, daß die Gleichung

$$(\sigma_M - \sigma_L) = s\, c^{\frac{1}{n}}$$

[1]) Die Werte sind umgerechnet: einmal wurde der Zahlenfaktor 2 statt 3 eingeführt; ferner hat sich bei Hulett ein Rechenfehler eingeschlichen, in dem bei der Umwandlung vom dekadischen in den natürlichen Logarithmus durch 2,303 dividiert, statt damit multipliziert wurde.

Digitized by Google

die so häufig für die Grenzfläche flüssig-gasförmig und flüssig-flüssig gilt, auch hier viele σ-c-Kurven beschreibt, und es ergibt sich so wieder die Adsorptionsisotherme

$$\frac{x}{m} = \alpha \cdot c^{\frac{1}{n}},$$

die auch an den andern Trennungsflächen zu recht bestand.

Dies ist in der Tat der Fall. Für weitaus die meisten Lösungen — wässrige Lösungen nicht oder schwach dissociierter Stoffe, ja auch noch stark dissociierter Stoffe, Lösungen in Benzol, Alkoholen, Äther, konzentrierter Schwefelsäure sind untersucht worden —,

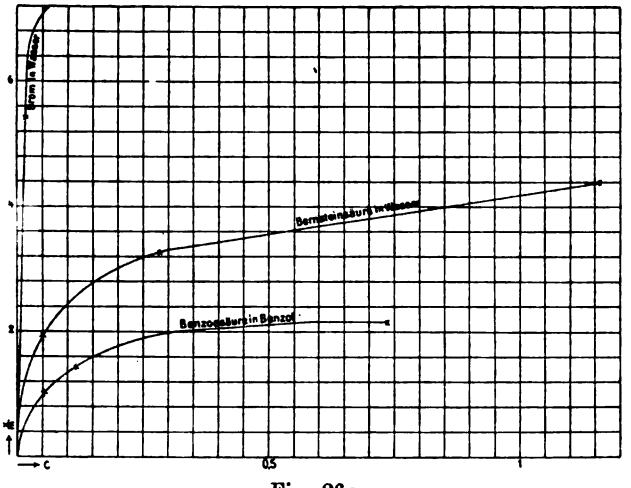


Fig. 26a.

für die verschiedensten adsorbierenden Stoffe (Kohle, Wolle, Seide, Baumwolle, Kieselgur u. a. m.) hat sich die genannte Gleichung als gültig erwiesen. In den Figuren 26a und b sind für eine ganze Anzahl von Lösungen die $\frac{x}{m}$-c-Kurven einerseits, die $\lg\frac{x}{m}$-$\lg c$-Kurven andererseits eingetragen; daß die letzteren nahezu gradlinig sind, ist, wie bekannt, ein Beweis für das Gelten der Adsorptionsisotherme. Es sei bemerkt, daß das $\frac{x}{m}$ immer die adsorbierte Menge gelösten Stoffes auf die Mengeneinheit des Adsorbens bedeutet. Die nachfolgenden Tabellen, die eigenen[1]) Versuchen entnommen sind, in der die graphisch interpolierten $\frac{x}{m}$-Werte neben der experimentell gefundenen stehen, sind ein weiterer Beleg für das Bestehen des genannten Gesetzes.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **57**, 385 (1907).

Digitized by Google

Tabelle 34.

$t = 25^0$; Essigsäure in Wasser mit Blutkohle.

$\alpha = 2{,}606$; $\frac{1}{n} = 0{,}425$.

$c\left(\frac{\text{Mole}}{\text{Liter}}\right)$	$\frac{x}{m}\left(\frac{\text{Millimole}}{\text{Gramm Kohle}}\right)$ (beob.)	$\frac{x}{m}$ (berech.)
0,0181	0,467	0,474
0,0309	0,624	0,596
0,0616	0,801	0,798
0,1259	1,11	1,08
0,2677	1,55	1,49
0,4711	2,04	1,89
0,8817	2,48	2,47
2,785	3,76	4,01

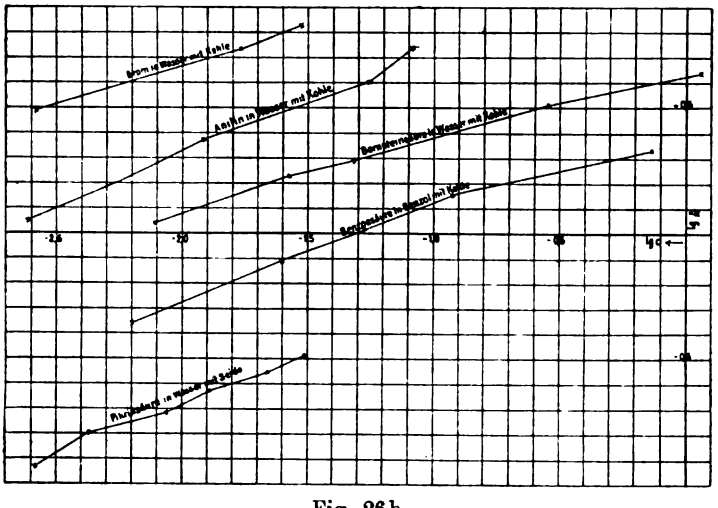


Fig. 26 b.

Tabelle 35.

$t = 0^0$: Brom in Wasser mit Blutkohle.

$\alpha = 23{,}12$; $\frac{1}{n} = 0{,}340$.

$c\left(\frac{\text{Mole}}{\text{Liter}}\right)$	$\frac{x}{m}\left(\frac{\text{Millimole}}{\text{Gramm Kohle}}\right)$ (beob.)	$\frac{x}{m}$ (berech.)
0,00092	2,07	2,19
0,00259	3,10	3,01
0,00669	4,27	4,15
0,01708	5,44	5,73
0,02975	6,80	6,87

Digitized by Google

Tabelle 36.

$t = 25^0$; Benzoesäure in Benzol mit Blutkohle.

$$\alpha = 3{,}243; \quad \frac{1}{n} = 0{,}396.$$

0,00618	0,437	0,445
0,02500	0,780	0,767
0,05313	1,04	1,04
0,11773	1,44	1,41

Die Adsorptionsversuche in Lösungen sind sehr einfach auszuführen: die gewogene Menge des Adsorbens wird mit einem abgemessenen Volum einer Lösung bekannten Gehalts geschüttelt und dann die Konzentration von neuem bestimmt.

Daß sich auch hier gutdefinierte Gleichgewichte einstellen, ist natürlich bei den vorangehenden Überlegungen vorausgesetzt. Experimentell bestätigt sich diese Annahme in aller Strenge. In der nachfolgenden Tabelle finden sich einige Versuche, bei denen einmal gleich die Lösung zum Adsorbens gegeben wurde, ein ander Mal erst die doppelt so konzentrierte Lösung zum Adsorptionsgleichgewicht mit derselben Menge Adsorbens gebracht wurde, die man dann mit demselben Volum Lösungsmittel auf die Hälfte verdünnte. Sind es gut sich einstellende Gleichgewichte, so müssen die Endkonzentrationen in beiden Fällen gleich sein, was durchaus zutrifft.

Tabelle 37.

Lösungsmittel und gelöster Stoff.	Kohlenmenge in g	c $\left(\frac{\text{Mole}}{\text{Liter}}\right)$	Bemerkungen.
Essigsäure in Wasser (25°)	1	0,06078	Mit 100 cm einer 0,0688 molaren Lösung 20,5 Stunden geschüttelt.
„	„	0,06064	Mit 50 cm einer 0,1376 molaren Lösung 21 Stunden geschüttelt, dann mit 50 cm H_2O versetzt und noch 3 Stunden geschüttelt.
Benzoesäure in Benzol (25°)	1	0,1177	Mit 100 cm einer 0,1321 molaren Lösung geschüttelt.
„	„	0,1179	Mit 50 cm einer 0,2642 molaren Lösung geschüttelt, nach 2 Stunden mit 50 cm Benzol versetzt und nochmals geschüttelt.

Digitized by Google

Im Einklang mit früheren Erfahrungen (siehe Tabelle 15 u. 20) steht die Tatsache, daß der Exponent $\frac{1}{n}$ innerhalb mäßig weiter Grenzen schwankt, mag man Adsorbens, Lösungsmittel oder gelösten Stoff noch so weit variieren. Die Tabelle auf Seite 150 u. 151 läßt dies erkennen.

Es könnte wundernehmen, daß in der nachfolgenden Tabelle ohne weiteres Versuche aufgeführt sind, in denen nicht bloß Kohle oder Kaolin u. dergl. als Adsorbens diente, sondern bei denen Farbstoffe durch Fasern einer Lösung entzogen werden. Schon hier muß betont werden — an einer späteren Stelle wird noch näher hierauf einzugehen sein —, daß das Verhalten der Fasern Farbstofflösungen gegenüber durchaus einer Adsorption entspricht[1]). Für die Verteilung gilt die Formel

$$\frac{x}{m} = \alpha \cdot c^{\frac{1}{n}};$$

das $\frac{1}{n}$ reiht ganz den sonst beobachteten Werten an, das Gleichgewicht stellt sich rasch ein u. a. m.

Im folgenden wird deshalb unbedenklich die Adsorption von Farbstoffen durch Fasern anderen Adsorptionen gleichgestellt werden; allerdings wird die eine Vorsicht beobachtet, daß nur solche Farbstofflösungen berücksichtigt werden, die wegen ihrer beträchlichen Diffusion, großen Leitfähigkeit und dergl. praktisch als wahre Lösungen betrachtet werden dürfen.

Die Werte für $\frac{1}{n}$ bewegen sich zwischen 0,1 und 0,5; die Unterschiede, die zwischen ihnen und den früheren Werten bei der Gasadsorption usw. bestehen, sind sicher als reell anzusehen.

Noch eine eigentümliche Gesetzmäßigkeit ist zu erwähnen, die durch die Formel

$$\frac{x}{m} = \alpha \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

nicht umfaßt wird. Sie ist allerdings theoretisch etwas bedenklich[2]), erweist sich aber bei der praktischen Messung der Adsorption als bequem und enthält die obige Formel als besondern Fall auf Grund gewisser Vernachlässigungen.

Wenn man eine gegebene Ausgangslösung, in der a Mole eines Stoffes im Volum v gelöst sind, mit wechselnden Mengen m des Adsorbens versetzt, so erhält man verschiedene Gleichgewichtskonzentrationen c. Bei gegebenem a hängt das c offenbar vom Verhältnis der Mengen der beiden Phasen v und m ab. Trägt man für ein gegebenes a die c-m-Kurve auf, so erhält man eine logarithmische Kurve:

[1]) Siehe Freundlich u. Losev, Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 284 (1907).

[2]) Siehe hierüber Mc Bain (Journ. of the chem. Soc. **91**, 1683, 1907), ferner Masius, Über die Adsorption in Gemischen. Dissertation Leipzig 1908.

Digitized by Google

Tabelle 38.

Adsorbens	Lösungsmittel	Gelöster Stoff	$\frac{1}{n}$	Autor
Blutkohle	Wasser	Ameisensäure	0,451	Freundlich [1])
„	„	Essigsäure	0,425	„
„	„	Propionsäure	0,394	„
„	„	Buttersäure	0,301	„
„	„	Monochloressigsäure	0,363	„
„	„	Bernsteinsäure	0,243	„
„	„	Benzoesäure	0,338	„
„	„	Mellithsäure	0,370	„
„	„	Pikrinsäure	0,240	„
„	„	Benzolsulfosäure	0,223	„
„	„	Sulfanilsäure	0,257	„
„	„	Chlor	0,297	„
„	„	Brom	0,340	„
„	Alkohol (99 %)	Pikrinsäure	0,230	„
„	Benzol	Essigsäure	0,419	„
„	„	Benzoesäure	0,416	„
„	„	Pikrinsäure	0,302	„
„	Äther	Benzoesäure	0,455	„
„	„	Brom	0,263	„
„	konz. Schwefelsäure	Brom	0,351	„
Tierkohle	Alkohol	Jod	0,324	Davis [2])
„	Chloroform	„	0,336	„
„	Benzol	„	0,311	„

Digitized by Google

Merzerisierte Baumwolle	Wasser	Methylenblau	0,329	v. Georgievics u. Löwy [3])
„ Zellulose	„	„	0,309	„ „
Seide (100°)	Schwefelsaure Lösung	Indigkarmin	0,5	v. Georgievics [4])
Seide	Wasser	Pikrinsäure	0,347	Appleyard u. Walker [5])
„	Alkohol	„	0,363	„ „
Blutkohle	Wasser	Neufuchsin	0,186	Freundlich u. Losev [6])
„	„	Patentblau	0,19	„ „
„	„	Kristallponceau	0,15	„ „
Wolle	„	Patentblau	0,159	„ „
Seide	„	Neufuchsin	0,125	„ „
„	„	Patentblau	0,163	„ „
Baumwolle	„	Neufuchsin	0,253	„ „
Kohle	„	Methylenblau	0,12	Pelet u. Grand [7])
Nichtkalzinierte Kieselsäure	„	„	0,14	„ „
Kalzinierte „	„	„	0,14	„ „
Kieselgur	„	„	0,11	„ „
Metazinnsäure	„	Schwefelsäure	0,22	van Bemmelen [8])
Mangandioxydhydrat	„	Kalilauge	0,12	„ „ [9])
Blutkohle	„	Quecksilberchlorid	0,52	Freundlich u. Morawitz [10])
„	„	Silbersulfat	0,33	„ „
„	„	Kupfernitrat	0,24	„ „

[1]) loc. cit. S. 146.
[2]) Journ. chem. Soc. **91**, 1666 (1907).
[3]) Wien. Monatshefte **16**, 345 (1895).
[4]) Wien. Monatshefte **15**, 705 (1894).
[5]) Journ. chem. Soc. **69**, 1334 (1896).
[6]) loc. cit. S. 149.
[7]) Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. **2**, 41 (1907).
[8]) Journ. f. prakt. Chem. **23**, 337 (1881).
[9]) Journ. f. prakt. Chem. **23**, 347 (1881).
[10]) Noch unveröffentlichte Versuche.

Digitized by Google

das c nimmt mit steigendem a logarithmisch ab. Prüft man statt des c die adsorbierten Mengen x, so nehmen diese mit steigendem m logarithmisch zu. Es gilt die Differentialgleichung

$$dx = \lambda \frac{a-x}{v} dm, \qquad (1)$$

wo λ eine Konstante ist.

Integriert ergibt sich

$$\ln \frac{a}{a-x} = \lambda \frac{m}{v} \qquad (2)$$

Wie weit diese Gesetzmäßigkeit gilt, zeigen die beiden nachfolgenden Tabellen, in denen einmal nur das m, das andere Mal m und v variiert sind.

Tabelle 39.

$t = 25°$. Essigsäure in Wasser mit Blutkohle.
$a = 6{,}5175$ Millimole in $v = 50$ ccm enthalten.

m (in Grammen)	a—x (in Millimolen)	λ
0,187	6,3084	8,71
0,338	6,1267	9,15
0,765	5,6539	9,29
1,234	5,2100	9,06
1,957	4,5780	9,02
3,445	3,5946	8,63

Tabelle 40.

$t = 25°$. Essigsäure in Wasser mit Blutkohle.

m (in Grammen)	v (in ccm), in denen a	bezw.	a—x Millimole enthalten waren.	λ
0,689	50	10,458	9,553	6,57
1,577	100	20,916	18,812	6,72
1,647	150	31,374	29,101	6,85
3,020	200	41,832	37,830	6,66

Das λ ändert sich mit dem a, und zwar gilt die alle Fälle umfassende Gleichung

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x} = \beta \left(\frac{a}{v}\right)^{-\frac{1}{p}} \qquad (3)$$

wie dies die nachfolgende Tabelle erkennen läßt:

Tabelle 41.

$t = 25°$. Essigsäure in Wasser mit Blutkohle.

$$\beta = 2{,}999; \quad \frac{1}{p} = 0{,}526.$$

$\frac{a}{v}\left(\frac{\text{Mole}}{\text{Liter}}\right)$	λ (beob.)	λ (berech.)
0,02622	20,8	21,0
0,04705	16,2	15,4
0,08078	11,5	11,5
0,15040	8,30	8,30
0,30209	5,54	5,65
0,52419	4,11	4,24

Der Unterschied zwischen dieser Formel und der gewöhnlichen Adsorptionsformel beruht darauf, daß letztere sich auf die Gleichgewichtskonzentration c

Digitized by Google

als Argument bezieht, erstere aber auf die Anfangskonzentration $\frac{a}{v}$. Daß die Formel tatsächlich die gewöhnliche Adsorptionsformel enthält, wird klar, wenn man (3) auf beiden Seiten in Reihen entwickelt. Man findet

$$\frac{x}{m} = \beta \left(\frac{a-x}{v}\right)^{1-\frac{1}{p}} \frac{1 + \left(1 - \frac{1}{p}\right)\frac{x}{a} + \ldots .}{1 + \frac{1}{2}\frac{x}{a} + \ldots .}$$

Vernachlässigt man die höheren Glieder und bedenkt daß $\frac{a-x}{v} = c$ ist, so ergibt sich die gewöhnliche Formel

$$\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{1-\frac{1}{p}}$$

Es ist also $\beta = \alpha$ und $1 - \frac{1}{p} = \frac{1}{n}$.

Wie schon gesagt, bestehen ernstliche Bedenken gegen die λ-Formel; aber sie bietet insofern große Vorteile, als sie in einfacher Weise bei einer Lösung gegebener Anfangskonzentration und bekannter Kohlenmenge und Volum die Gleichgewichtskonzentration und adsorbierte Menge vorauszuberechnen gestattet.

Die Adsorption in Lösungen durch Kohle und andere Stoffe mit großer Oberfläche ist seit langem bekannt. Ein Überblick über die ältere Literatur findet sich bei Ostwald.[1])

Die neuen quantitativen Versuche[2]) hatten vor allem zum Ziel, die Adsorption unter die Theorie der festen Lösungen zu fassen oder sie in Beziehung zur Theorie der Dissoziation zu bringen. Andere Forscher gelangten von der Färbetheorie aus zu Adsorptionsmessungen, was später näher zu erörtern sein wird. Die im Vorangehenden wie Nachfolgenden angeführten Messungen und Betrachtungen sind meist einer eigenen[3]) Untersuchung entnommen, in der unzweideutig die Adsorption als Oberflächenphänomen beschrieben und zu ihrer Erklärung die thermodynamische Beziehung

$$u = -\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc}$$

herangezogen wurde.

Der Einfluß des Adsorbens.

An jeder festen Grenzfläche gegen eine Flüssigkeit ist eine Spannung wirksam. Damit eine Adsorption merkbar wird, sind zwei Bedingungen zu erfüllen: einmal muß die Grenzfläche groß genug sein, dann aber muß auch die Grenzflächenspannung durch

[1]) Stöchiometrie S. 707 (1885).

[2]) Schmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, 56 (1894); Küster, Zeitschr. f. phys. Chem. **18**, 445 (1894) u. Lieb. Ann. **283**, 360 (1895); Appleyard u. Walker loc. cit. S. 151; Lagergren, Bihg. t. K. Svenska Ak. Hand. **24**, 2 No. 4 u. 5 (1899).

[3]) loc. cit. S. 146.

Digitized by Google

den gelösten Stoff, der adsorbiert werden soll, stark genug verändert werden. Schon Graham[1]) hat gezeigt, wie man bei vielen festen Stoffen durch genügend feine Verteilung die Adsorption erkennbar machen kann. Es ist aber nicht zu vergessen, daß die durch Zerreiben in einem Mörser künstlich erzeugte Verteilung Grenzflächen erzeugt, die lange nicht so groß sind, wie sie natürlich, vor allem in organischen Gebilden vorkommen. Sogar bei sehr feinpulvrigen Stoffen wie Blutkohle ist vielleicht die Grenzfläche nicht einfach die der glatt gedachten kleinen Körnchen, sondern sie ist beträchtlich größer, da die einzelnen Körnchen rauh sind. Man vergleiche hiermit die Versuche von Chappuis (S. 98).

Die zweite Bedingung ist oft nicht berücksichtigt worden. Man hat häufig gegen eine Verdichtungstheorie der Adsorption eingewandt, daß manche feste Stoffe trotz feinster Verteilung nicht stark adsorbieren und wollte dann gleich chemische Verbindungen einführen[2]). Dieser Schluß ist keineswegs zutreffend. Ein fester Stoff kann mit der größten Grenzfläche einen gelösten Stoff schwach adsorbieren, wenn dieser seine Grenzflächenspannung gegen das Lösungsmittel nur wenig beeinflußt.

Man weiß zur Zeit so wenig über die Beeinflußbarkeit dieser Grenzflächenspannung, daß es so gut wie unmöglich ist zu sagen, weshalb der eine feste Stoff fein verteilt so stark adsorbiert, der andre nicht. So deutet zwar manches darauf hin, daß alles, was ein Zusammenbacken der festen Teilchen begünstigt, die Grenzfläche also verkleinert, die Fähigkeit zu adsorbieren vermindert; daraus ist wohl zurückzuführen, daß, wenn man aus organischen Substanzen eine wirksame Kohle erhalten will, man nicht zu hoch erhitzen darf; die Kohle wird sonst glänzend, backt zusammen und adsorbiert weniger stark. Aber Verunreinigungen u. a. m. spielen gleichzeitig eine so große Rolle, daß die Verkleinerung der Oberfläche kaum als einziger Faktor anzusehen ist (siehe auch S. 164).

Während die adsorbierten Mengen bei den verschiedenen adsorbierenden Stoffen sehr stark variieren können, ist, wie an der Grenzfläche fest-gasförmig (S. 98), die Reihenfolge, in der die Stoffe adsorbiert werden, nach den bisherigen Erfahrungen verhältnismäßig nur wenig von der Natur der festen Phase abhängig. Wird also ein Stoff A vom Adsorbens 1 stärker adsorbiert als ein Stoff B, und dieser stärker als C, so

[1]) Pogg. Ann. **19**, 139 (1830).

[2]) Z. B. Dauwe, Beiträge zur Physiol. u. Pathol. **6**, 426 (1905).

Digitized by Google

wird auch A von 2 stärker adsorbiert als B, und B stärker als C. Da die $\frac{1}{n}$ nicht sehr stark veränderlich sind, kann man zur Prüfung der Beziehung die Quotienten der α bilden; es muß nach ihr

$$\left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right)_A = \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right)_B = \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right)_C = \ldots \text{ sein.}$$

Die nachfolgende Tabelle gibt einige experimentelle Belege.[1])

Tabelle 42.

$$\left(\frac{\alpha_{\text{Kohle}}}{\alpha_{\text{Wolle}}}\right)_{\text{Kristallviolett}} = 8{,}19 \qquad \left(\frac{\alpha_{\text{Kohle}}}{\alpha_{\text{Wolle}}}\right)_{\text{Patentblau}} = 9{,}92$$

$$\left(\frac{\alpha_{\text{Kohle}}}{\alpha_{\text{Seide}}}\right)_{\text{Kristallviolett}} = 21{,}1 \quad \left(\frac{\alpha_{\text{Kohle}}}{\alpha_{\text{Seide}}}\right)_{\text{Patentblau}} = 26{,}9 \quad \left(\frac{\alpha_{\text{Kohle}}}{\alpha_{\text{Seide}}}\right)_{\text{Neufuchsin}} = 23{,}2$$

$$\left(\frac{\alpha_{\text{Kohle}}}{\alpha_{\text{Baumwolle}}}\right)_{\text{Kristallviolett}} = 156 \qquad \left(\frac{\alpha_{\text{Kohle}}}{\alpha_{\text{Baumwolle}}}\right)_{\text{Neufuchsin}} = 155.$$

Noch einige weitere Erfahrungen, die dies bestätigen, seien angeführt. Das Verhältnis $\left(\frac{\frac{x}{m_{\text{Kohle}}}}{\frac{x}{m_{\text{Seide}}}}\right)_{\text{Pikrinsäure}}$ in Wasser für ein $c = 0{,}01$ ist nach Versuchen von Appleyard und Walker[2]) und mir gleich 7,3; $\left(\frac{\frac{x}{m_{\text{Kohle}}}}{\frac{x}{m_{\text{Seide}}}}\right)_{\text{Pikrinsäure}}$ in Alkohol gleich 5,2. Perold[3]) hat die Aufnahme von organischen Salzen, Säuren und Basen durch Wolle untersucht; obwohl seine Versuchsbedingungen ziemlich stark von denen abweichen, unter denen ich die Adsorption derselben Stoffe durch Kohle verfolgte, so zeigte sich doch, daß der Wert $\frac{\alpha_{\text{Kohle}}}{\alpha_{\text{Wolle}}}$ für die verschiedenen Stoffe nur zwischen 4 und 8 schwankt. L. und P. Wöhler und W. Plüddemann[4]) fanden, daß von rotem wie von erhitztem Eisenoxyd Benzoesäure etwa zehnmal so stark adsorbiert wird wie Essigsäure, ganz wie bei der Kohle. Sie zeigten aber auch, daß es sich hier nur um eine häufig geltende Regel, um kein Gesetz sich handele: denn Chromoxyd adsorbierte beide Säuren annähernd gleich stark, und Platinmohr adsorbierte Essigsäure etwas, Benzoesäure dagegen praktisch gar nicht[5]).

[1]) Freundlich und Losev, loc. cit. S. 149.
[2]) loc. cit. S. 151.
[3]) Über Verbindungen der Wolle mit farblosen Aminen und Säuren. Dissertation, Halle 1904.
[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **62**, 664 (1908).
[5]) Weitere Abweichungen von der Regel bei Davis, loc. cit. S. 151.

Digitized by Google

Immerhin mögen noch folgende Fälle erwähnt werden: auch bei der Adsorption von Farbstoffen durch Zellulose zeigt sich eine ähnliche Folge wie bei der Kohle[1]). Man kann die Adsorption der Farbstoffe durch Zellulose halbquantitativ in der Art prüfen, wie Goppelsröder[2]) nach Schönbeins[3]) Vorgang seine sog. kapillaranalytischen Versuche anstellt. Läßt man wässerige Farbstofflösung in einem Filtrierpapierstreifen aufsteigen, so bleibt meist der Farbstoff, nachdem er eine bestimmte Höhe erreicht hat, stehen, während das farblose Lösungsmittel weitersteigt. Dies beruht darauf, daß der Farbstoff durch die Zellulosefasern adsorbiert wird; je stärker er adsorbiert wird, um so geringer ist die erreichte Höhe. Allerdings bedingt die Ungleichmäßigkeit des Papiers und die Verdampfungsbedingungen der Flüssigkeit, daß man die Ergebnisse dieser Versuche nur mit Vorsicht benutzen darf. Die geringe Adsorption in organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Pyridin, Azeton, Chloroform u. a.) äußert sich auch hier wieder darin, daß eine Trennung zwischen Farbstoff und Lösungsmittel in diesen nicht statt hat.

Schließlich müssen auch Versuche von Tswett[4]) genannt werden, der zur Trennung der Chlorophyllfarbstoffe in sehr geschickter Weise die Adsorption benutzte und auch hier bei den verschiedensten Adsorbentien ($CaCO_3$, Zuckerpuder u. a. m.) die gleiche Folge fand.

Es erklärt sich dieser geringe Einfluß der festen Phase auf die Adsorptionsfolge wohl daraus, daß die flüssige Phase bei weitem die veränderlichere ist. Der gelöste Stoff ändert also vor allem die Eigenschaften der flüssigen Phase, nicht die der festen, und verschiebt so das σ. Die Veränderung des σ bei gleichem Lösungsmittel und gelöstem Stoff und anderer fester Phase wird daher wesentlich die gleiche sein, ist der absolute Wert des σ auch ein anderer. Die Folge der Veränderungen des σ bei verschiedenem gelösten Stoff wird so von der Natur des Adsorbens unabhängig.

Dieser Umstand und die verhältnismäßig kleine Variation des $\frac{1}{n}$ machen es statthaft, allgemein davon zu sprechen: ein Stoff ist adsorbierbarer als ein anderer, oder in einem Lösungsmittel wird stärker adsorbiert als in einem anderen, wie es im Nachfolgenden geschehen wird.

---

[1]) Freundlich und Losev, Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 295 (1907).

[2]) Verh. d. Naturf. Gesellsch. Basel **14** (1901); **17** (1904).

[3]) Pogg. Ann. **114**, 275 (1861).

[4]) Ber. d. deutsch. bot. Gesellsch. **24**, 316, 384 (1906).

Digitized by Google

Die Abhängigkeit der Adsorption vom Lösungsmittel und vom gelösten Stoff.

Die Abhängigkeit vom Lösungsmittel und vom gelösten Stoff im allgemeinen läßt sich aus dem Verlauf der σ-c-Kurve voraussagen. Die Gültigkeit der Adsorptionsisotherme kann als Beweis dafür angesehen werden, daß die statische Grenzflächenspannung fest-flüssig in einer ähnlichen Weise von der Konzentration abhängt, wie die Spannung flüssig-gasförmig oder flüssig-flüssig. Die σ-c-Kurve ist also konvex gegen die c-Achse. (Vergl. S. 75—76).

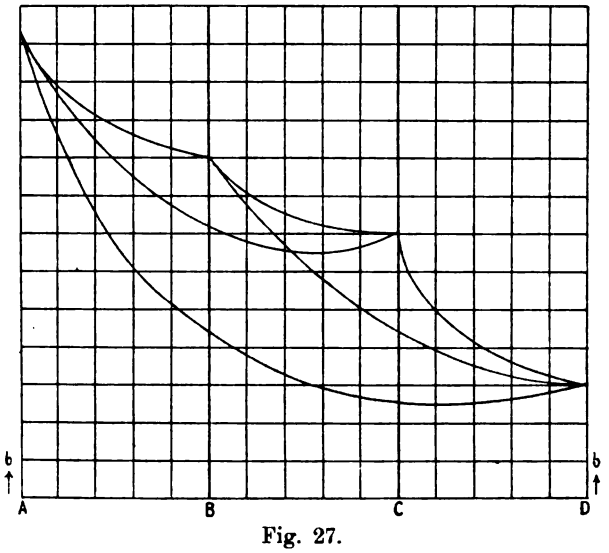


Fig. 27.

Will man das Verhalten verschiedener Stoffe vergleichen, so kann man zweckmäßig mehrere σ-c-Diagramme ineinander schieben (mit verschiedenen Maßstäben für die Konzentration auf der Abscissenachse). Fig. 27 stellt ein solches Diagramm dar; es ist allerdings vorerst nur ein hypothetisches, denn es sind ja keine σ (s — f) gemessen worden. Man sieht aber daraus folgendes: Stoffe mit kleinem σ erniedrigen das σ eines Stoffes mit größerer Spannung im allgemeinen um so stärker, je kleiner das σ ist; um so stärker werden diese Stoffe, wenn sie in den Stoffen mit größeren σ als Lösungsmitteln gelöst sind, adsorbiert werden; die Adsorption wird um so stärker sein, je größer die Differenz zwischen den beiden Spannungen ist. Umgekehrt werden Stoffe mit größeren σ in solchen mit kleineren σ als Lösungsmitteln gelöst, schwach negativ adsorbiert werden, wenn die σ-c-Kurve auf der rechten Seite langsam

Digitized by Google

ansteigt; oder auch sehr schwach positiv, wenn die σ-c-Kurve ein Minimum hat.

Hieraus ergibt sich folgendes: wird ein Stoff B in einem Stoff A als Lösungsmittel gelöst von einem Adsorbens stark adsorbiert, so ist die Differenz der σ von A und B groß, und zwar hat B ein viel kleineres σ als A; es wird dann A in B als Lösungsmittel gelöst schwach negativ oder positiv adsorbiert werden; ebenso werden andere Stoffe, die in A gelöst stark, in B gelöst nur schwach adsorbiert werden; in noch höherem Maße gilt dies von Stoffen, die schon in A nur wenig adsorbiert werden. Umgekehrt: wird ein Stoff B in A schwach adsorbiert, so können andere Stoffe, die in A stark adsorbiert werden, auch in B stark adsorbiert werden. Es gilt also der Satz: Lösungsmittel, in denen andere Stoffe stark adsorbiert werden, werden, wenn sie selbst in anderen Stoffen gelöst sind, schwach adsorbiert; Stoffe, die in anderen gelöst stark adsorbiert werden, geben Lösungsmittel ab, in denen nur schwach adsorbiert wird. Dieser Satz fußt — davon abgesehen, daß überhaupt die Adsorption durchaus als eine Oberflächenverdichtung aufgefaßt wird — nur auf der Annahme, daß die σ-c-Kurven in der oft beschriebenen Weise unter der Verbindungslinie der beiden σ der reinen Lösungsmittel verlaufen.

Der genannte Satz wird, soweit er hat geprüft werden können, von der Erfahrung bestätigt. Als Maß für die Adsorption könnte man (die Werte von $\frac{1}{n}$ praktisch als unverändert betrachtend) den Wert α nehmen, d. h. die pro Gewichtseinheit Adsorbens adsorbierte Menge, die mit der Konzentration 1 in der Lösung im Gleichgewicht steht. Nun gelangt man aber zu dem α oft nur durch eine weite Extrapolation, und es ist zweckmäßiger, einen Wert zum Vergleich zu benutzen, der den experimentell bestimmten nahe liegt. Deshalb wird im folgenden diejenige adsorbierte Menge $\frac{x}{m}$ zum Vergleich verwandt werden, die mit der Konzentration $c = 0{,}01$ Mole i. L. im Gleichgewicht steht.

Es sei ferner Blutkohle das Adsorbens und Wasser das Lösungsmittel, auf das alles bezogen wird. In Wasser werden

sehr schwach positiv, möglicherweise negativ (siehe weiter unten) adsorbiert: anorganische Salze, Säuren und Basen, stark hydroxylhaltige organische Stoffe, wie Zucker usw.;

Digitized by Google

mäßig stark bezw. sehr stark positiv adsorbiert werden: Halogene, die meisten organischen Stoffe, die organischen Säuren und Basen, vor allem die aromatischen Verbindungen und hochmolekulare Stoffe wie Farbstoffe, Alkaloïde u. dergl.

Nach dem oben aufgestellten Satz ist demnach zu erwarten, daß in organischen Lösungsmitteln die Adsorption im allgemeinen gering sein wird; sie müßte dagegen in Lösungsmitteln wie konzentrierte Schwefelsäure, Salpetersäure u. dergl. wie im Wasser groß sein.

In der Tat ergibt sich z. B., daß bei einem $c = 0{,}01$

in Wasser	3,27	Millimole	Benzoesäure
„ Benzol	0,54	„	„
„ Äther	0,30	„	„
„ Azeton	0,3	„	„

von Blutkohle adsorbiert werden; um noch einige Beispiele anzuführen, werden

in Wasser	1,31	Millimole	Pikrinsäure
„ Alkokol	0,767	„	„
„ Benzol	0,486	„	„

ferner

in Wasser	4,73	Millimole	Brom
„ konz. Schwefelsäure	2,48	„	„
„ Äther	1,36	„	„

von demselben Adsorbens aufgenommen.

Eine strenge Gleichheit der Reihenfolge ist natürlich nicht zu erwarten; das Gefälle der σ-c-Kurve, damit die Größe der Adsorption, kann im einzelnen Falle ein sehr verschiedenes sein. Nur die Frage, ob sie überhaupt groß oder klein ist, wird durch die Differenz der Spannungen der reinen Lösungsmittel bestimmt.

Nach diesem Überblick über das Verhalten der Stoffe im allgemeinen als Lösungsmittel und gelösten Stoff bei der Adsorption werde kurz die Adsorption verschiedener Stoffe im einzelnen besprochen. Zunächst sei Wasser das Lösungsmittel. In ihm werden die anorganischen Elektrolyte, vor allem die Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle, die starken Säuren und Basen usw. von Kohle sehr wenig adsorbiert (bei einem $c = 0{,}1$ ein $\frac{x}{m}$ unter 1 $\frac{\text{Millimole}}{\text{Gramm Kohle}}$). Das Verhalten der stark dissoziierten Stoffe ist aber in vieler Hinsicht so eigenartig, daß es erst an einer späteren Stelle erörtert

Digitized by Google

werden kann (siehe S. 165 u. folg.). Merklich stärker adsorbiert werden die Salze vieler Schwermetalle und Ammoniak. Organische Salze gehören zu den mittelmäßig oder stark adsorbierbaren Stoffen; zu letzteren zählen viele stark dissoziierte Farbstoffe, wie Kristallviolett, Brillantgrün usw. und Salze der Alkaloide.

Die mäßig oder schwach dissoziierten Stoffe wie die organischen Säuren und Basen werden mittelstark oder stark adsorbiert; letzteres gilt besonders für die aromatischen Säuren. Interessant ist, daß, während die Einführung von Halogenen oder der Nitrogruppe in die Benzoesäure keine Verringerung, sondern eher eine Erhöhung der Adsorbierbarkeit bedingt, bei Einführung der Sulfogruppe eine beträchtliche Verringerung statthat.

Die Halogene gehören zu den stark adsorbierbaren, Rohrzucker (und voraussichtlich alle stark hydroxylhaltigen Stoffe) zu den schwach adsorbierbaren Stoffen.

Die nachfolgende Tabelle, in der wieder das $\frac{x}{m}$ sich auf ein $c = 0{,}01$ und Blutkohle als Adsorbens bezieht ($t = 25^0$ bz. Zimmertemperatur), gibt ein Bild der geschilderten Verhältnisse, das natürlich keinen absoluten Wert hat, aber doch einen guten Überblick über die wesentlichsten Verschiedenheiten einiger charakteristischer Stoffe gibt.

Tabelle 43.

Stoff	$\frac{x}{m}\left(\frac{\text{Milliäquivalent}}{\text{Gramm Kohle}}\right)$
Essigsäure	0,37
Propionsäure	0,57
Buttersäure	1,04
Monochloressigsäure	0,76
Dichloressigsäure	0,74
Trichloressigsäure	0,66
Bernsteinsäure	1,30
Benzoesäure	3,27
Salizylsäure	3,04
Pikrinsäure	1,31
Sulfanilsäure	0,72
Phenol	1,86
Anilin	2,40
Brom	4,73

Digitized by Google

Bezüglich der anderen Lösungsmittel ist nicht viel mehr zu sagen, als was schon gesagt wurde. Die Tatsache, daß in organischen Lösungsmitteln die Adsorption soviel geringer ist, kann man dazu verwenden, um adsorbierte Stoffe von der Oberfläche eines Adsorbens wegzulösen. Bei Farbstoffen sieht man die Wirkung unmittelbar: entfärbt man z. B. eine Kristallviolettlösung durch Kohle, gießt das Wasser weg und setzt Alkohol zu, so färbt sich dieser sofort tiefviolett.

Der Zusammenhang zwischen der Adsorbierbarkeit und anderen Eigenschaften gelöster Stoffe.

Es wird schon aufgefallen sein, daß die Adsorbierbarkeit eines Stoffes in Wasser z. B. deutlich mit seinen lyotropen Eigenschaften symbat geht, z. B. mit der Fähigkeit, die Oberflächenspannung desselben gegen den Gasraum zu verändern. Die Neutralsalze und stark hydroxylhaltigen Stoffe (Zucker, Glyzerin usw.) beeinflussen das σ (Wasser-Wasserdampf) wenig oder erhöhen es; sie sind es, die wenig adsorbiert werden. Dagegen werden die Stoffe, die das σ (Wasser-Wasserdampf) merkbar erniedrigen, meist stark adsorbiert. Sehr entschieden ist auch der Gegensatz zwischen Salzen einerseits, Säuren und Basen andererseits; letztere werden stärker adsorbiert und erniedrigen die Oberflächenspannung des Wassers mehr als erstere (siehe auch S. 130 v. Lerch). Allerdings ist der Parallelismus nur sehr unvollkommen: so werden die wenig flüchtigen organischen Säuren, wie Benzoesäure, Salizylsäure, Zitronensäure u. a. m., stark adsorbiert und verändern doch die Oberflächenspannung des Wassers nur wenig[1]).

Vollkommener dürfte der Parallelismus mit der Änderung der Kompressibilität des Wassers durch den gelösten Stoff sein. Leider reichen die bisherigen Versuche nicht aus, um ihn weitgehend zu verfolgen. Es sind die stärker kompressiblen organischen Lösungsmittel, in denen schwach adsorbiert wird, die stärker kompressiblen organischen Stoffe, die stärker adsorbiert werden. Salze und hydroxylhaltige organische Substanzen sind wenig kompressibel.

Ehe die Theorie der Flüssigkeiten weiter fortgeschritten ist, und es möglich ist, die Eigenschaften einer Flüssigkeit aus wenigen charakteristischen Merkmalen vorauszusagen, dürfte es kaum gelingen, eine engere Beziehung zwischen der Adsorbierbarkeit eines Stoffes

[1]) Siehe über diesen Parallelismus auch J. Traube, Verhandl. d. deutsch. phys. Gesellsch. **10**, 900 (1908).

Digitized by Google

an einer festen Phase und andern Eigenschaften der Lösung zu entdecken. Es ist übrigens wahrscheinlich, daß eine solche, streng genommen, gar nicht vorhanden ist, und daß man schließlich immer auf die Grenzflächenspannung fest-flüssig zurückgehen muß, in die auch spezifische Eigentümlichkeiten der festen Phase eingehen.

Die nachfolgende Betrachtung gibt einen Ausblick, wie überhaupt eine Beziehung zwischen Kompressibilität und Adsorbierbarkeit zu stande kommt.

Die Grenzflächenspannung dürfte im allgemeinen um so größer sein, je geringer die Löslichkeit der festen Phase ist. Alles, was die Löslichkeit erhöht oder erniedrigt, dürfte die Grenzflächenspannung erniedrigen oder erhöhen. Diese Betrachtung macht den Parallelismus zwischen Adsorbierbarkeit und Kompressibilität begreiflich. Die Stoffe, die die Löslichkeit erniedrigen, wie die Salze und die stark hydroxylhaltigen Stoffe, müssen die Grenzflächenspannung erhöhen, müssen also wenig oder negativ adsorbiert werden, was ja der Fall ist. Daß Stoffe, die die Kompressibilität vergrößern, die Löslichkeit erhöhen, ist überaus wahrscheinlich, wenn auch solche Fälle wenig bekannt sind. Hierbei müßte die Grenzflächenspannung erniedrigt werden und so eine Adsorption eintreten. Bekanntlich hängt die Löslichkeitsbeeinflussung nur wenig von der Natur des festen Stoffes ab; man findet dieselben Gesetzmäßigkeiten bei so weit verschiedenen Substanzen wie Phenylthioharnstoff, Lithiumkarbonat, Benzoesäure usw. [1]). So gelangt man auf einem andern Wege (siehe S. 156) dazu, den geringen Einfluß der festen Phase auf die Reihenfolge in der Adsorption zu erklären. Ändern verschiedene gelöste Stoffe, gleichgültig welche feste Phase vorliegt, in einer bestimmten Folge deren Löslichkeit, somit auch die Grenzflächenspannung, so werden sie in derselben Folge, unabhängig von der Natur der festen Phase, adsorbiert.

Allerdings machen sich bei der Löslichkeitsbeeinflussung stets spezifische Eigentümlichkeiten der schwerlöslichen Stoffe bemerkbar; diese müssen sich daher, wie gesagt, auch stets bei der Adsorption äußern (siehe S. 155).

Es braucht kaum bemerkt zu werden, daß es sich bei den vorausgehenden Überlegungen immer um feste Phasen mit gleich großer Oberfläche handelt, so daß der verschiedene Grad der Adsorption nur von der Grenzflächenspannung abhängt.

---

[1]) Geffcken, loc. cit. S. 43, Hoffmann u. Langbeck, Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, 385 (1905).

Digitized by Google

Die Adsorption in einer Lösung mehrerer Stoffe.

Die Frage nach der Adsorption in einer Lösung mehrerer Stoffe ist aus vielen Gründen von Interesse, sie ist aber zur Zeit aus theoretischen wie praktischen Ursachen schwer zu beantworten. Eine Untersuchung von **Masius**[1]), die dies zum Ziel hatte, brachte keine völlige Aufklärung, läßt aber doch die wichtigsten Eigentümlichkeiten der fraglichen Erscheinungen deutlich hervortreten.

Masius verfolgte die Adsorption durch Blutkohle in Gemischen organischer Säuren in wässeriger Lösung, und zwar war die eine Säure meist Oxalsäure, die oxidimetrisch, während die Säuresumme acidimetrisch bestimmt wurde. Es zeigte sich aber, daß die Oxalsäure bei Gegenwart der Kohle dauernd aus der Lösung verschwand — vermutlich dank einer chemischen Umsetzung — so daß die Versuchsergebnisse nicht sehr genau ausfielen. Zahlen mögen des-

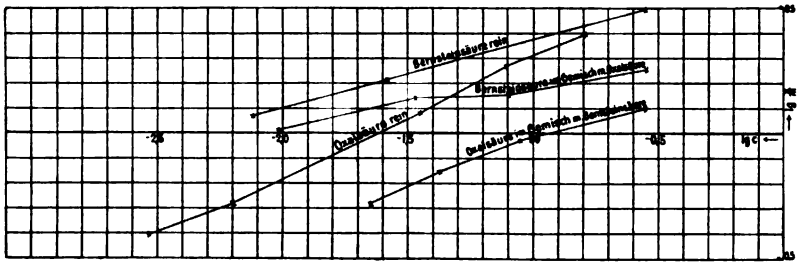


Fig. 28.

halb nicht angeführt werden; Fig. 28, in der die Adsorption in einem Gemisch von Bernsteinsäure und Oxalsäure dargestellt ist, genüge, um das Wesentliche hervorzuheben: man erkennt aus diesem Diagramm, daß auch im Gemisch die beiden Säuren nach der alten Formel adsorbiert werden wie wenn sie rein sind, denn die $\lg \frac{x}{m}$ - $\lg c$ - Kurven sind Grade. Ferner erkennt man, daß beide Säuren im Gemisch **schwächer** adsorbiert werden, als wenn sie allein in Lösung sind — es sei bemerkt, daß die Konzentration c im Gemisch sich auf die partiale Konzentration je der beiden Säuren bezieht. Das Verhältnis der adsorbierten Menge im Gemisch zu der in reiner Lösung ist aber bei verschiedenen Konzentrationen c nicht das gleiche, sondern steigt mit steigender Konzentration; d. h. die Adsorptionsexponenten $\frac{1}{n}$ sind kleiner als bei der Adsorption

[1]) loc. cit. S. 149.

Digitized by Google

in reiner Lösung, die $\lg \frac{x}{m}$ - $\lg c$ - Graden sind flacher, wie man aus Fig. 28 ersieht. Ferner läßt sich noch sagen, daß der rein stärker adsorbierbare Stoff auch im Gemisch stärker adsorbiert wird, und zwar nicht nur absolut, sondern auch relativ [1]).

Besonders auffallend tritt dies zu Tage, wenn von den beiden Stoffen des Gemisches der eine viel stärker adsorbiert wird wie der andere, wie das etwa bei der Benzoesäure neben der Oxalsäure der Fall ist. Dann genügen schon kleine Konzentrationen von Benzoesäure, um die Adsorption der Oxalsäure auf sehr kleine Werte herabzudrücken; und doch äußert sich die Anwesenheit der letzteren immer noch darin, daß die Benzoesäure deutlich schwächer adsorbiert wird als in reiner Lösung. Während z. B. in reiner Oxalsäurelösung mit einem $c = 0{,}17$ Äquivalent etwa $\frac{x}{m} = 2{,}5 \frac{\text{Milliäquivalent}}{\text{Gramm Kohle}}$ im Gleichgewicht stehen, genügt die Gegenwart einer Konzentration von 0,004 Äquivalent Benzoesäure, um das $\frac{x}{m}$ der Oxalsäure, das wieder mit einem $c = 0{,}17$ im Gleichgewicht steht, auf etwa $0{,}36 \frac{\text{Milliäquivalent}}{\text{Gramm Kohle}}$ zu verkleinern; mit dieser Konzentration der Benzoesäure stehen im Gemisch $2{,}3 \frac{\text{Milliäquivalent}}{\text{Gramm Kohle}}$ im Gleichgewicht, während in reiner Lösung das $\frac{x}{m}$ etwa 2,5 betragen würde. Man hat hier den typischen Fall einer „Vergiftung“ vor sich; würde die Kohle irgend eine Reaktion der Oxalsäure katalysieren, so genügte eine kleine Menge Benzoesäure, um die adsorbierte Menge von Oxalsäure und damit die umgesetzte Menge auf einen Bruchteil der ursprünglichen Menge herabzusetzen.

Es ist zu erwähnen, daß sich hier in Gemischen die Adsorptionsgleichgewichte gleichfalls im allgemeinen rasch einstellen, wenn auch anscheinend weniger schnell als in reiner Lösung. Wichtig ist, daß der eine erst adsorbierte Stoff meist glatt vom zweiten von der Oberfläche verdrängt wird. So wurde in einem Fall erst eine Benzoesäurelösung mit Kohle geschüttelt und dann Bernsteinsäurelösung zugegeben: die gesamte Säurekonzentration nach Erreichen des Gleichgewichts betrug 0,1968 Äquivalent; als umgekehrt erst die Bernsteinsäure und dann die Benzoesäure zugefügt wurde, fand sich ein entsprechender Wert von 0,1978.

[1]) Zu den gleichen Ergebnissen gelangten Michaelis und Róna [Biochem. Zeitschr. **15**, 196 (1908)] bei Adsorptionsversuchen mit Kohle in einer wässerigen Lösung von Essigsäure und Azeton. Ferner auch einige Versuche bei Schulz, Über die Adsorption in Lösungen. Dissertation, Königsberg 1908.

Digitized by Google

Die beiden Stoffe verdrängen sich also gegenseitig. Ist die Konzentration der beiden sehr verschieden, so wird der mit der größeren Konzentration — selbst wenn er spezifisch weniger adsorbiert wird — an der Grenzfläche stark überwiegen und demgemäß, wenn man ihn als zweiten zusetzt, den ersten von der Grenzfläche verdrängen. Man kann in dieser Weise in einem Adsorptionsgleichgewicht einen adsorbierten Stoff an die Stelle eines anderen setzen. Dies ist übrigens oft der einzige Weg, um nachzuweisen, daß ein Stoff in kleiner Menge an einer Grenzfläche vorhanden ist; bloßes Auswaschen führt nicht zum Ziel, denn die Konzentration des Stoffes im Waschwasser ist immer kleiner als die, welche mit der Grenzflächenkonzentration bei der Adsorption im Gleichgewicht stand; war letztere unterhalb der analytischen Nachweisbarkeit, so bleibt es auch die Konzentration im Waschwasser. Durch das Zusetzen eines zweiten, stark adsorbierbaren Stoffes im Überschuß gelingt es aber die gesamte ursprünglich adsorbierte Stoffmenge von der Grenzfläche in die Lösung zu treiben und so nachweisbar zu machen.

Es mag schließlich noch daran erinnert werden, daß bei der Adsorption in Gasgemischen (S. 116) dieselben Voraussetzungen über die Adsorption gemacht wurden, wie sie sich hier bei der Adsorption in Lösungen mehrerer Stoffe experimentell ergaben.

Die Adsorption stark dissoziierter Stoffe.

Es ist nicht verwunderlich, daß über die Adsorption stark dissoziierter Stoffe an festen Grenzflächen zur Zeit wenig Sicheres zu sagen ist. Man hat es ja in der Lösung mit verwickelten Gleichgewichten zwischen mehreren Stoffen zu tun, muß also eine Adsorption aus einem Gemisch mehrerer Stoffe in Rücksicht ziehen; dazu kommen noch kapillarelektrische Einflüsse. Die Angaben über die Adsorption von Salzen sind daher noch recht widerspruchsvoll und schwer zu deuten.

Allein schon die Frage nach dem Vorzeichen der Adsorption ist nicht eindeutig zu beantworten. Lagergren[1]) arbeitete mit Kohle und Kaolin als Adsorbentien in ziemlich konzentrierten (ca. 1-molar.) Salzlösungen; er beobachtete eine sehr geringe, aber positive Adsorption bei den Nitraten des Natriums, Kaliums, Ammoniums und Baryums. Bei den Chloriden derselben Metalle (außerdem noch bei Magnesium) war die Konzentration in der Lösung nach der Adsorption größer als vorher: es war also eine negative Adsorption eingetreten; negativ ad-

[1]) loc. cit. S. 153.

Digitized by Google

sorbiert wurde auch Bromammonium. Bei den Sulfaten war die Adsorption überhaupt gering, sie schien in einigen Fällen positiv, in anderen negativ zu sein. Von der Größenordnung der Adsorption geben folgende Zahlen einen Begriff: das $\frac{x}{m}$ war in einer Natriumnitratlösung $\left(c = 0{,}97 \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}\right)$ 0,09 Millimol ($t = 35^0$). Ebenso groß war die negative Adsorption in einer NaCl-Lösung ($c = 0{,}98$, $\frac{x}{m} = 0{,}09$ Millimol, $t = 0^0$). Kohle und Kaolin unterschieden sich nicht wesentlich voneinander. Eine Adsorptionsisotherme wurde von Lagergren nicht aufgenommen.

Nach unveröffentlichten Versuchen von Morawitz adsorbiert Blutkohle die anorganischen Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle so wenig, daß es besonderer analytischer Hilfsmittel bedürfen würde, um unzweideutig Sinn und Größe der adsorbierten Menge festzustellen. Dagegen werden die Salze der Schwermetalle ($CuSO_4$, $AgNO_3$, $HgCl_2$) ganz merkbar positiv adsorbiert $\left(\text{ca. } 0{,}3 \frac{\text{Millimol}}{\text{Gramm Kohle}}\right.$ bei einem $\left. c = 0{,}01 \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}\right)$. In einem Konzentrationsbereich von etwa $0{,}01 - 0{,}1 \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ war auch die gewöhnliche Adsorptionsisotherme gültig (siehe Tabelle S. 51).

Die ältesten, quantitativen Versuche über die Adsorption sind die bekannten, sorgfältigen von van Bemmelen[1]), die gerade die Aufnahme von anorganischen Säuren und Salzen durch eine Reihe von Oxyden als Adsorbentien (Kieselsäure, Zinnsäure, Mangandioxyd) betreffen. Die Verhältnisse werden hier dadurch verwickelter, daß die Oxyde, wenn trocken, noch Wasser aufnehmen, so daß auch dadurch die Konzentration der Lösung sich ändert, zumal da diese Stoffe vielfach nur schwach adsorbieren und deshalb große Mengen derselben nötig sind. Dieser Umstand kommt auch bei den anderen Adsorbentien wie Kohle usw. in Betracht, nur daß die zu dem Versuch nötigen Mengen so klein sind, daß die etwa aufgenommene Wassermenge zu vernachlässigen ist. Die Untersuchungen van Bemmelens ergeben, daß Stoffe wie Schwefelsäure, Kaliumchlorid, -nitrat, -sulfat u. a. von den genannten Adsorbentien positiv, gemäß der gewöhnlichen Adsorptionsisotherme,

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **23**, 324 u. 379 (1881); Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 111 (1900) [gemeinsam mit Klobbie]; **23**, 321 (1900); **36**, 380 (1903). Zeitschr. f. phys. Chem. **18**, 331 (1895).

Digitized by Google

adsorbiert werden. Die Größenordnung des $\frac{x}{m}$ ist wieder etwa $0{,}2—0{,}8 \frac{\text{Millimol}}{\text{Gramm Adsorbens}}$ in einem Konzentrationsbereich von etwa $0{,}02—0{,}6 \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$.

Auch die Versuche, die Kellner[1]) auf Kohlrauschs Veranlassung angestellt hat, schließen sich diesen Erfahrungen an: Kellner verfolgte die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit, die durch große Platinmohrelektroden in wässerigen Lösungen von Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Weinsäure, Phosphorsäure, Kalilauge, Natronlauge, Baryumhydroxyd, Ammoniak, Natrium- und Kaliumkarbonat verursacht wird, und umgekehrt das Wiederansteigen der Leitfähigkeit, wenn man die vorbehandelten Elektroden in reines Wasser taucht. In sehr verdünnten Lösungen (zwischen 0,00002 und 0,005 Äquivalent) war die Abnahme, also die positive Adsorption, deutlich, und zwar geschah die Hauptänderung derselben im Laufe einiger Stunden. Es entspricht ferner durchaus der Adsorptionsisotherme, daß die prozentualen Abnahmen der Leitfähigkeit mit sinkender Konzentration der Lösung stark ansteigen.

In einem gewissen Widerspruch zu diesen Angaben stehen nun Versuche von Evans[2]) über die Adsorption von Salzsäure, Natrium-, Kalium- und Baryumchlorid und Kupfersulfat durch Filtrierpapier. Die negative Adsorption, die er einige Male bei NaCl beobachtet, schiebt er auf eine Abgabe von NaCl durch das Adsorbens. Sonst findet er bei den genannten Lösungen bei großen Verdünnungen eine schwache positive Adsorption, die soweit dem Adsorptionsgesetz gehorcht. Seltsamerweise erreicht das $\frac{x}{m}$ bei höheren Konzentrationen ein Maximum und nimmt dann plötzlich bei noch höheren sehr kleine Werte an, so daß man vermuten möchte, daß schließlich eine negative Adsorption statthat. Der Maximalwert wird bei HCl in 0,2—0,3 mol. Lösung, bei NaCl, KCl und $CuSO_4$ in etwa 0,05 mol. Lösung erreicht.

Evans Zahlenwerte sind in diesem kritischen Gebiet vielleicht nicht sehr zuverlässig, da die sehr kleine adsorbierte Menge (sie beträgt selten mehr als 1 %) durch Titration der Lösung vorher und nachher bestimmt wird, also als Differenz zweier großer Mengen.

---

[1]) Wied. Ann. **57**, 79 (1896), ferner Dissertation, Straßburg 1896.

[2]) Americ. Journ. of Phys. Chem. **10**, 290 (1906).

Digitized by Google

Es wäre aber wichtig, zu prüfen, ob sie reell sind, und ob es sich dann um eine charakteristische Eigentümlichkeit der Adsorption starker Elektrolyte oder um sekundäre Vorgänge bei dem betreffenden Adsorbens handelt.

Kann man also nicht ganz sicher behaupten, daß das Adsorptionsgesetz bei starken Elektrolyten in allen Konzentrationen gilt, so tritt noch eine neue Verwicklung dadurch ein, daß unter Umständen Neutralsalze durch die Adsorption in Säure und Base gespalten werden. Als typisch kann der nachfolgende, von van Bemmelen[1]) untersuchte Fall gelten: läßt man rotes Mangandioxydhydrat Kaliumsulfat aus wässeriger Lösung adsorbieren, so enthält letztere nachher freie Schwefelsäure; neben Kaliumsulfat ist Kaliumhydroxyd adsorbiert worden. Die adsorbierte Kaliumsulfatmenge hängt dem Adsorptionsgesetz gemäß von der Konzentration in der Lösung ab; sie bewegt sich zwischen 0,2 und 0,8 $\frac{\text{Millimol}}{\text{Gramm Adsorbens}}$ bei einem Bereich der c von 0,02 bis 0,6 $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$. Viel kleiner sind die adsorbierten KOH-Mengen, die zwischen 0,02 und 0,2 $\frac{\text{Millimol}}{\text{Gramm Adsorbens}}$ liegen, und zwischen 10—40 % der adsorbierten K_2SO_4-menge ausmachen. Die aufgenommene KOH-menge hängt nicht bloß vom Gehalt der Lösung ab, sondern auch vom absoluten Volum; dies ist leicht verständlich: letzteres bedingt die Konzentration der abgespaltenen Schwefelsäure, die ihrerseits ja auch adsorbiert wird und die adsorbierte KOH-menge verändert. Je größer das Volum ist, um so größer ist auch die gespaltene Menge des Salzes, denn um so kleiner ist demgemäß die Konzentration der Säure in der Lösung.

Eingehendere quantitative Versuche über diese Spaltung liegen nur noch von Masius[2]) vor, der für die allerdings stark hydrolysierten Anilinsalze nachwies, daß Base und Säure nicht in äquivalenten Mengen von Kohle adsorbiert werden, sondern daß meist ein Überschuß von Anilin an der Grenzfläche vorhanden ist. Es finden sich aber zahlreiche zerstreute Angaben in der Literatur[3]) über einzelne Fälle von Spaltungen dieser Art. Besonders interessant schien stets das Verhalten einer Reihe stark dissozierter Farbsalze wie Kristallviolett, Fuchsin u. a. m. Diese werden durch die verschiedensten

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **23**, 342 u. folg. (1881).
[2]) loc. cit. S. 149.
[3]) Eine Zusammenstellung bei Freundlich u. Losev, loc. cit. S. 149.

Digitized by Google

Adsorbentien wie Kohle, Silikate, Wolle, Seide u. a. gespalten; das Anion findet sich zu einem bestimmten Bruchteil in der Lösung, während das Farbstoffkation quantitativ an der Grenzfläche angehäuft ist. Die dem in Lösung vorhandenen Anion äquivalente Kationmenge besteht häufig aus H·ion, in vielen anderen Fällen ist seine Natur noch nicht festgestellt worden. Ein schöner Versuch von Michaelis[1]) läßt diese Spaltung unmittelbar erkennen: wenn man einen Tropfen eosinsauren Methylenblaues auf Zellulose tropft, so bildet sich innen ein rein blauer Kreis, während ihn ein roter Hof umgibt, in den die Eosinsäure weitereingedrungen ist.

Zur Erklärung dieser Vorgänge wird man folgendes berücksichtigen müssen: den verschiedenen Ionen dürften wie zwei verschiedenen Stoffen spezifische Adsorptionskoeffizienten zuzuschreiben sein; die Spaltung könnte dann statthaben, wenn das eine Ion viel stärker adsorbiert wird wie das andere. Tatsächlich wird auch nach van Bemmelen die Kalilauge von Mangandioxydhydrat weit reichlicher aufgenommen als die Schwefelsäure, und ebenso ist es sicher, daß die erwähnten Farbstoffkationen stärker adsorbiert werden als die betreffenden Anionen.

Aber diese Bedingung dürfte nicht genügen; denn es ist nicht einzusehen, warum eine Spaltung eintreten sollte und nicht einfach dank der verschieden starken Adsorbierbarkeit eine Potentialdifferenz an der Grenzfläche sich ausbildet (siehe S. 245). Man wird vielmehr annehmen können, daß erst dann eine solche Spaltung eintritt, wenn von vornherein an der Grenzfläche ein Salz adsorbiert ist, von dem das eine Ion durch ein Ion des gelösten Stoffes verdrängt werden kann. So erklärt sich, warum man nicht immer diese Spaltung beobachtet, und warum sie in so verschiedenen Beträgen erfolgt: das Ion des gelösten Stoffes muß entsprechend stark adsorbiert werden, um überhaupt ein in sehr kleiner Menge an der Grenzfläche vorhandenes Ion verdrängen zu können; sonst wird der gelöste Stoff einfach neben dem an der Grenzfläche vorhandenen adsorbiert. Ferner herrschen die verwickelten Verteilungsverhältnisse, wie sie bei der Adsorption mehrerer Stoffe vorhanden sind (siehe S. 163).

Einfluß der Temperatur auf die Adsorption.

Die Temperaturabhängigkeit bei der Adsorption an der Grenzfläche fest-flüssig erinnert sehr stark an die bei der Adsorption an der Grenzfläche fest-gasförmig, wie Fig. 29 a und b erkennen lassen.

[1]) Pflüg. Arch. **97**, 634 (1903).

Digitized by Google

Die bisherigen experimentellen Erfahrungen sind nicht gerade sehr umfangreich. Nur für Essigsäure in wässeriger Lösung mit Blutkohle liegen Versuchsreihen [1]) bei ziemlich weit auseinander liegenden Temperaturen vor. Wie man aus dem $\lg \frac{x}{m}$-$\lg c$-Diagramm (Fig. 29b) ersieht, gilt für alle Temperaturen die Formel

$$\frac{x}{m} = \alpha\, c^{\frac{1}{n}}$$

und das $\frac{1}{n}$ ändert sich in einer ganz ähnlichen Weise, wie bei der Adsorption der Kohlensäure durch Kohle im Gasraume (S. 101),

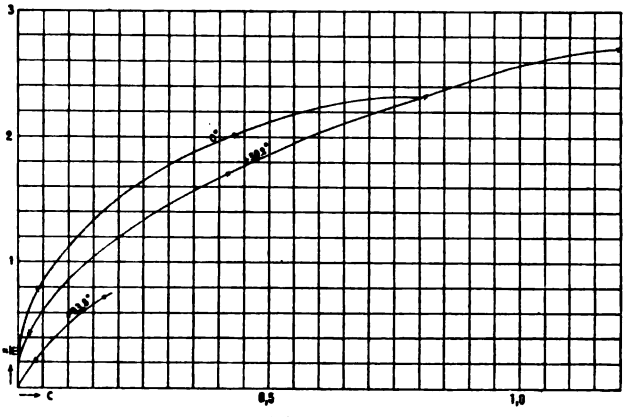


Fig. 29a.

wie ein Vergleich der Fig. 29b mit Fig. 21b lehrt. In der Tat lassen sich auch die Isopneumen nach einer Formel

$$\lg \left(\frac{x}{m}\right)_t = \lg \left(\frac{x}{m}\right)_o - (\zeta - \xi \lg c)\, t$$

befriedigend berechnen, wie die nachfolgende Tabelle zeigt, die sich auf ein $c = 0{,}1$ mol. bezieht.

Tabelle 44.

$\zeta = 0{,}00055$; $\xi = 0{,}00395$.

t	$\frac{x}{m}$ (beob.)	$\frac{x}{m}$ (ausgeglichen)	$\frac{x}{m}$ (berech.)
0°	1,15	1,13	1,17
50,2°	0,728	0,708	0,697
93,8°	0,466	0,437	0,444

[1]) Freundlich, Zeitschr. f. phys. Chem. 57, 446 u. folg. (1907).

Digitized by Google

Alles, was sonst auf den S. 101 u. folg. über die Temperaturabhängigkeit der Adsorption gesagt wurde, läßt sich unverändert auf den vorliegenden Fall übertragen. Die Übereinstimmung wäre noch größer und würde sich bis zu einer gleichen Größenordnung des ζ erstrecken, wenn man die Adsorption der Kohlensäure nicht auf Drucke in cm Quecksilber, sondern gleichfalls auf Konzentrationen $\left(\frac{\text{Mol}}{\text{Volum}}\right)$ bezöge; die Ordinatenachse verschiebt sich dann in der Fig. 21b und in dem ζ_1 - lg p - Diagramm weit nach rechts, so daß die ζ_1 - lg p - Grade die ζ_1 - Achse bei einem viel kleineren Wert schneidet, wie er eben bei der Adsorption der Essigsäure in Wasser auftritt.

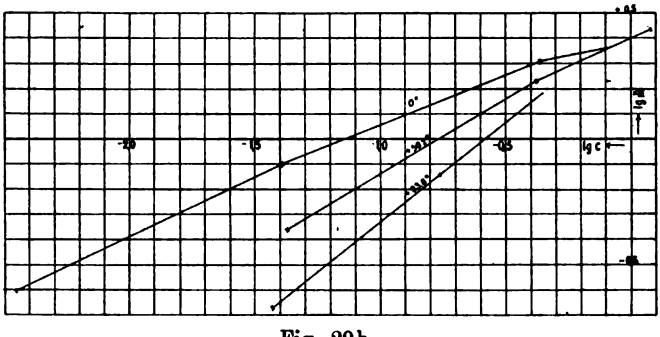


Fig. 29b.

Aus den wenigen weiteren Versuchen dieser Art läßt sich nur noch folgern, daß die Temperaturabhängigkeit meist klein ist, und daß im Gegensatz zu der Adsorption von Gasen, in Analogie mit der Adsorption an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten (siehe S. 130) hier auch eine Zunahme der Adsorption mit steigender Temperatur vorkommen kann. Eine solche dürften Pelet und Grand[1]) bei der Adsorption von Methylenblau durch Kieselsäure und Kohle in wässeriger Lösung beobachtet haben. Die Ähnlichkeit mit der bei der Essigsäure beschriebenen Temperaturabhängigkeit bleibt insofern bestehen, als auch hier das $\frac{1}{n}$ mit steigender Temperatur wächst; es ist das $\xi = \frac{d\frac{1}{n}}{dt}$, (siehe S. 104) positiv. Nur überwiegt in der eben erwähnten Gleichung der Ausdruck $\xi \lg c$ so sehr das ζ, daß zum $\lg\left(\frac{x}{m}\right)_0$ ein positiver Betrag hinzutritt.

[1]) Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. 2, 4 (1907).

Digitized by Google

Mit welchen anderen Eigenschaften des betreffenden Systems es zusammenhängt, ob ein positiver oder negativer Temperaturkoeffizient auftritt, können erst weitere Untersuchungen lehren.

Die Adsorptionswärme wird im Anschluß an die Benetzungswärme besprochen werden (siehe S. 181).

Die Adsorptionsgeschwindigkeit.

Auch an der Grenzfläche fest-flüssig stellen sich die Adsorptionsgleichgewichte meist sehr rasch ein. Nimmt man fein verteilte Stoffe wie Blutkohle, Kaolin und dergl., so genügt gewöhnlich einmaliges Schütteln mit der Lösung und Absetzenlassen der suspendierten Teilchen, und das Gleichgewicht ist erreicht. Filtriert man gleich nach dem Umschütteln ab, so daß die Lösung höchstens einige Minuten das Adsorbens berührt hat, so unterscheidet sich die Konzentration des Filtrats gewöhnlich nur um wenige Prozente von der Gleichgewichtskonzentration. Die Adsorptionsgeschwindigkeitskurven fallen also jedenfalls sehr steil ab. Nicht minder rasch erfolgt die Rückgabe des adsorbierten Stoffes an die Lösung.

Lagergren[1]) hat einige quantitative Versuche mit einer mäßig stark adsorbierenden Tierkohle in wässerigen Lösungen von Oxalsäure und Bernsteinsäure bei 35° angestellt und einen unzweideutig logarithmischen Verlauf der x-z-Kurve gefunden. Es ist also

$$\frac{dx}{dz} = k\,(x_\infty - x),$$

wobei x_∞ die im Gleichgewicht nach unendlicher Zeit adsorbierte Menge ist. Die Integration führt zur Gleichung

$$\ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} = k\,z.$$

Wie weit sie mit der Erfahrung übereinstimmt, zeigt folgende Tabelle, die aus den Lagergrenschen Versuchen für Bernsteinsäure umgerechnet ist; die ursprüngliche Konzentration betrug $0{,}5693 \frac{\text{Äquivalent}}{\text{Liter}}$.

Tabelle 45.

z (in Minuten)	$x\left(\frac{\text{in Milliäquivalenten}}{\text{Gramm Kohle}}\right)$	k
5	0,183	0,034
10	0,325	0,033
30	0,752	0,034
60	1,06	0,041
	$x_\infty = 1{,}16$	Mittel 0,036

[1]) loc. cit. S. 153.

Digitized by Google

Bei den Oxalsäureversuchen war das k ungefähr gleich groß; es betrug 0,038.

Auch bei den S. 167 erwähnten Versuchen von Kellner[1]) ist die zeitliche Änderung der Leitfähigkeit der eben besprochenen durchaus ähnlich.

Die Adsorption in Lösungen und chemische Vorgänge.

Über dies sehr ausgedehnte Kapitel läßt sich zur Zeit noch sehr Weniges sagen. Wie schon auf S. 116 ausgeführt wurde, wird man unmittelbare und mittelbare Wirkungen der Adsorption unterscheiden. Der interessante Fall, daß direkt ein chemisches Gleichgewicht durch die Grenzflächenwirkungen verschoben wurde, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt worden. Die Erscheinung, die man meist mit einem chemischen Einfluß der Grenzfläche in Beziehung bringt, äußert sich darin, daß nach der ersten, raschen Änderung des Gehalts der Lösung eine kleine, unregelmäßige statthat, wenn man die Lösung weiter mit den Adsorbens schüttelt[2]). Es ist bisher kaum entschieden worden, worauf diese nachträgliche Änderung eigentlich beruht: man könnte auch denken, daß der gelöste Stoff in das Adsorbens langsam hineindiffundiert, oder daß das Grenzflächengleichgewicht seinen endgültigen Zustand nur langsam erreicht. Aber der Umstand, daß es meist sehr reaktionsfähige Stoffe (z. B. Wasserstoffperoxyd, Oxysäuren, die Halogene usw.) sind, die diese Erscheinung besonders auffallend zeigen, deutet darauf hin, daß chemische Vorgänge eine Rolle spielen. Solche lassen sich auch voraussehen: man braucht bloß zu bedenken, daß an allen Grenzflächen Sauerstoff als verdichtet angenommen werden muß, da er ja stärker als Stickstoff adsorbiert wird (siehe S. 100); alle Oxydationen könnten also an Grenzflächen rascher vor sich gehen.

Wie S. 116 schon bei den Reaktionen im Gasraum beschrieben wurde, kann die durch eine Adsorption bedingte Konzentrationserhöhung einen Vorgang beschleunigen, oder es kann durch sie der Diffusionsweg geändert werden. Bei der meist untersuchten Reaktion[3]) — der Zersetzung des Wasserstoffperoxyds durch fein verteilte Stoffe bezw. durch feste Grenzflächen überhaupt — kann man allerdings nach den bisherigen Versuchen das Nernst-Brunnersche Prinzip

---

[1]) loc. cit. S. 167.

[2]) z. B. Freundlich, loc. cit. S. 146; Davis, loc. cit. S. 150.

[3]) Vor allem Bredig u. Teletow, Zeitschr. f. Elektroch. **12**, 581 (1906); ferner Dissertation von Teletow, Heidelberg 1906.

Digitized by Google

ohne Abänderungen anwenden. Aber es ist durchaus wahrscheinlich, daß die mannigfachen Abweichungen und Unregelmäßigkeiten, wie sie Brunner[1]) erwähnt, auf Störungen des Diffusionswegs durch Adsorption u. dergl. zurückzuführen sind.

Ebenso wird man sein Augenmerk auf Adsorptionsvorgänge zu richten haben bei der Passivität der Metalle und den periodischen Reaktionen; mögen auch hier andere Faktoren, Katalysen, Lokalströme usw. von größerer Bedeutung sein, in gewissen Grade wird man stets bei solchen Häutchenbildungen die Verdichtung gelösten Stoffes an der Grenzfläche zu berücksichtigen haben.

Noch ein Punkt verdient beachtet zu werden: mehrfach wurde darauf hingewiesen, daß, wenn z. B. die Löslichkeit zweier flüssiger Phasen ineinander zunimmt, ihre Grenzflächenspannung sinkt. Nun ist es fraglos gleichgültig, ob diese erhöhte Löslichkeit daher rührt, daß man sich dem kritischen Lösungspunkt mehr nähert oder ob etwa durch eine chemische Wechselwirkung zwischen den beiden Phasen eine gegenseitige Auflösung erfolgt. Man wird also stets eine Verkleinerung der Grenzflächenspannung erwarten, wenn etwa durch Zusatz geeigneter dritter Stoffe eine feste Phase in einer Flüssigkeit zur Auflösung gebracht wird.

Die Benetzung.

Was an der Grenzfläche flüssig-flüssig die Ausbreitung ist, das ist an der Grenzfläche fest-flüssig die Benetzung. Sie besteht, wie schon S. 17 beschrieben wurde, darin, daß eine Flüssigkeit, auf eine feste Oberfläche gebracht, sich freiwillig über diese ausbreitet. Ganz ähnlich wie auf Fig. 23 S. 137 hat man auch hier die Wechselwirkung dreier Grenzflächenspannungen, nämlich von $\sigma(s-g)$, $\sigma(f-g)$ und $\sigma(s-f)$: es tritt ja jetzt an die Stelle der Flüssigkeit 1 der feste Körper. Fig. 30 zeigt, daß dann benetzt wird, wenn

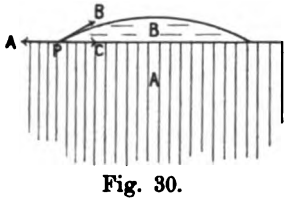


Fig. 30.

$$\sigma(s-g) > \sigma(f-g) + \sigma(s-f) \quad \text{ist.}$$

Zu derselben Gleichung gelangt man bei einer energetischen Betrachtung: verschwindet die Grenzfläche fest-gasförmig zugunsten der Grenzfläche fest-flüssig und flüssig-gasförmig, so muß die freie Energie der beiden letzteren kleiner sein als die der ersteren.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 56 (1904).

Digitized by Google

Eine quantitative Prüfung der Formel ist nicht möglich, da zwei der Spannungen praktisch nicht meßbar sind [1]). Aber es lassen sich doch aus ihr einige qualitative Folgerungen ziehen. Je kleiner die Summe rechts ist, um so eher ist eine Benetzung zu erwarten. Flüssigkeiten mit kleiner $\sigma(f-g)$ müssen daher besser benetzen als solche mit großer. In der Tat werden die meisten festen Oberflächen durch Flüssigkeiten wie Äther, Alkohol usw. benetzt, eine geringe Zahl durch Nitrobenzol oder Wasser, nur sehr wenige durch Quecksilber. Diese Regel kann dadurch umgestoßen werden, daß unter Umständen das $\sigma(s-f)$ einer Flüssigkeit A mit größerem $\sigma(f-g)$ kleiner ist als das $\sigma(s-f)$ einer Flüssigkeit B mit kleinerem $(f-g)$. Dies wird der Fall sein bei festen Stoffen, die z. B. in Wasser besonders leicht löslich sind, bei denen also das $\sigma(s-f)$ klein ist. Hier wird das Wasser unter Umständen trotz seiner größern $\sigma(f-g)$ besser benetzen als etwa Alkohol oder Äther.

Ob eine Flüssigkeit besser benetzt als eine andere, läßt sich bei nicht in allen Verhältnissen mischbaren dadurch entscheiden, daß die eine die andere von der festen Oberfläche zu verdrängen vermag.

Eine Flüssigkeit A wird nach der oben entwickelten thermodynamischen Überlegung dann im Stande sein, eine Flüssigkeit B von einer festen Oberfläche zu verdrängen, wenn

$$\sigma_A(f-g) + \sigma_A(s-f) < \sigma_B(f-g) + \sigma_B(s-f) < \sigma(s-g),$$

wenn also A auch besser als B benetzt.

Man kann experimentell feststellen, ob eine Flüssigkeit eine andere von einer festen Oberfläche verdrängt, indem man den festen Stoff in Pulverform sich zwischen die beiden flüssigen Phasen verteilen läßt. Die Flüssigkeit, in der sich der feste Stoff befindet, hat die andere verdrängt. Schüttet man z. B. Pulver von Kohle, Mennige, Talk u. a. m. zu einem Wasser—Benzol-Gemisch, so bleiben sie in der Benzolphase schweben, bezw. sammeln sich an der Grenzfläche Wasser — Benzol auf der Benzolseite: ein Zeichen, daß Benzol besser als Wasser benetzt.

Aber solche Versuche sind nicht ganz eindeutig. Einmal ist es nicht die Summe $\sigma(f-g) + \sigma(s-f)$, die man vergleicht, sondern

---

[1]) Übrigens hat Röntgen (Wied. Ann. **8**, 324, 1878) auf einem originellen Wege $\sigma(s-g) - \sigma(s-f)$ für die Systeme Kautschuk—Luft und Kautschuk—Wasser gemessen; die Differenz sollte, falls ein Gleichgewicht mit dem Randwinkel o eintritt, gleich der Oberflächenspannung des Wassers sein (siehe S. 177). Tatsächlich ergab sich als Differenz ein Wert von etwa 78 dyn/cm.

Digitized by Google

bloß die Spannung $\sigma(s-f)$. Denn wenn die eine Flüssigkeit das feste Pulver benetzt hat, kommt es beim Verdrängen derselben nur darauf an, daß das eine $\sigma(s-f)$ kleiner ist als das andere; die Grenzfläche gegen den Gasraum wird ja nicht geändert. Nur im Verein mit dem bekannten $\sigma(f-g)$ läßt sich also auf die Benetzung schließen.

Da es bei dieser Erscheinung wesentlich auf das $\sigma(s-f)$ ankommt, so tritt ein anderer Umstand sehr störend auf: damit A die Flüssigkeit B verdrängt, die zuerst den festen Stoff benetzt hat, muß A an die Oberfläche des festen Stoffes gelangen; dazu muß A schon etwas in B löslich sein. Bei Flüssigkeiten, die sehr wenig ineinander löslich sind, kann daher die Reihenfolge, in der der feste Stoff mit den beiden flüssigen Phasen in Berührung kommt, zu ganz verschiedenen Ergebnissen führen.

Bei zwei Flüssigkeiten, die völlig mischbar sind, versagt die Methode überhaupt. Man muß aber bedenken, daß hier die Adsorption entscheidet, ob die eine Flüssigkeit besser benetzt als die andere. Die obige Methode sagt ja nur darüber aus, ob $\sigma_A(s-f) < \sigma_B(s-f)$ ist; wenn aber dies der Fall ist, und der gewöhnliche Verlauf der $\sigma(s-f)$-c-Kurve unter der Verbindungslinie vorliegt (siehe S. 157), so muß A in B adsorbiert werden. Wird also A in B an der festen Oberfläche adsorbiert, so kennt man die Aufeinanderfolge der $\sigma(s-f)$ und kann im Verein mit den $\sigma(f-g)$ darauf schließen, welche Flüssigkeit besser benetzt. Wässerige Salzlösungen, die ein größeres $\sigma(f-g)$ als reines Wasser haben und außerdem wenig oder gar negativ adsorbiert werden, deren $\sigma(s-f)$ auch nur wenig kleiner oder größer als das des Wassers ist, benetzen daher oft weniger gut als reines Wasser.

Noch ein weiterer, oben schon erwähnter Umstand ist bei der Benetzung zu berücksichtigen. Es kommt darauf an, ob die sich ausbreitende Flüssigkeit den schon an der festen Oberfläche vorhandenen Stoff zu lösen vermag. Meist handelt es sich bei der an den festen Stoff angrenzende Gasphase um Luft bezw. um feuchte Luft. Es muß also die benetzende Flüssigkeit Luft, oder Wasser hinreichend lösen können. Beim Quecksilber dürfte seine geringe Lösefähigkeit für Gas und Wasser entscheidend dazu beitragen, daß es die meisten festen Körper nicht benetzt.

Wenn keine völlige Benetzung eintritt, sind zwei Fälle möglich: entweder benetzt die Flüssigkeit den festen Körper überhaupt nicht: es ist immer eine Gasschicht zwischen beiden. So verhält sich Quecksilber auf Glas in Luft, ein Wassertropfen auf einer heißen

Digitized by Google

Platte beim Leidenfrostschen Phänomen u. a. m. Oder es tritt eine teilweise Benetzung ein, wobei sich ein Randwinkel α von endlichem Wert bildet. Es besteht dann ein Gleichgewicht zwischen den drei Spannungen; hierbei gilt die Gleichung

$$\sigma(s-g) = \sigma(f-g)\cos\alpha + \sigma(s-f).$$

Schon an anderer Stelle (S. 18) wurde erwähnt, daß viele, z. B. Quincke, der Ansicht sind, daß dieser Fall stets vorliegt, der Randwinkel also immer von Null verschieden ist. Es wurde bereits dort darauf hingewiesen, daß in den meisten Fällen, die man praktisch verwirklicht, an reinen Glasflächen usw., eine völlige Benetzung einzutreten scheint; andererseits wurde bemerkt, daß die experimentellen Methoden nicht empfindlich genug sind, um die Frage mit Sicherheit zu entscheiden. An Metallflächen dürfte aber, wie schon gesagt wurde, ein bestimmter, endlicher Randwinkel bestehen. Möller[1]) stellte Versuche an, in denen er Wasserstoffblasen auf Elektroden aus verschiedenen Metallen unter Elektrolytlösungen erzeugte: die Blase saß mit einem charakteristischen Winkel auf dem Metall auf, der sich in so eigentümlicher Weise mit der Temperatur und der Polarisation änderte, daß es sich um keine Zufallsgröße handeln kann. Man mußte allerdings, um reproduzierbare Werte zu erhalten, die Metalle mit der größten Sorgfalt (Behandeln mit trockenem, basischem Wiener Kalk und fettfreiem Leder) reinigen. Erst an einer späteren Stelle (siehe S. 206) kann auf die von Möller gefundenen kapillarelektrischen Beziehungen eingegangen werden.

Wenn man, ohne besondere Maßregeln beachtet zu haben, Randwinkel bei der Ausbreitung einer Flüssigkeit findet, so beruht dies immer nur darauf, daß eine sonst (so gut wie) völlig benetzende Flüssigkeit eine verunreinigte feste Oberfläche trifft; Wasser auf einer nicht gereinigten Glasfläche ist ein bekanntes Beispiel: die mit einem fettigen Überzug versehenen, in Wasser unlöslichen Stäubchen hindern die freie Ausbreitung und lassen so in leicht verständlicher Weise die unregelmäßig gebuchteten Wassertropfen entstehen.

Die Adsorption von Dämpfen.

Die Adsorption von Dämpfen läßt sich am zweckmäßigsten im Anschluß an die Benetzungserscheinungen besprechen. Die Adsorptionsisotherme gilt für die Gase sowohl oberhalb wie unterhalb ihrer kritischen Temperatur und bei niederen wie höheren Drucken; sie gilt daher auch für Dämpfe, solange der Druck klein ist, solange

[1]) Drud. Ann. **25**, 725 (1908).

Digitized by Google

er also weit genug vom Sättigungsdruck entfernt liegt. Dies bestätigen die Versuche von Orme Masson und E. S. Richards[1]) über die Aufnahme von Wasserdampf durch Baumwolle, von Travers[2]) über die desselben Dampfes durch Baumwolle und Wolle, die von Trouton[3]), der den gleichen Dampf durch Glaswolle adsorbieren ließ.

Ob der feste Stoff benetzbar oder nichtbenetzbar ist, kann in diesem Bereich der Drucke offenbar nichts ausmachen; denn es werden ja die Gase oberhalb ihrer kritischen Temperatur nach dem gleichen Gesetz aufgenommen, und dort kann von Benetzung nicht die Rede sein.

Wohl aber muß sich die Benetzbarkeit in der Nähe des Sättigungsdruckes äußern. Dort scheidet sich ja bei einer kleinen Druckerhöhung eine endliche Menge Flüssigkeit aus. Rechnet man diese der von der festen Phase aufgenommenen Menge zu, so muß man sagen, daß $\frac{d\frac{x}{m}}{dp}$ beim Sättigungsdruck unendlich wird. Es fragt sich, wie verändert sich die gewöhnliche $\frac{x}{m}$-p-Kurve mit steigenden Drucken, wenn sie beim Sättigungsdruck senkrecht nach oben verlaufen soll?

Bei einer festen Grenzfläche, die benetzt wird — bezw. bei einer flüssigen Grenzfläche, auf welcher die den Dampf aussendende Flüssigkeit sich ausbreitet —, ist anzunehmen, daß die adsorbierte Dampfschicht bei weiterer Verdichtung stetig in die Flüssigkeitsschicht übergeht. Demgemäß wird man annehmen, daß die $\frac{x}{m}$-p-Kurve bei höheren Drucken umbiegt, um beim Sättigungsdruck senkrecht nach oben zu verlaufen. Tatsächlich entspricht dies dem, was Orme Masson und E. S. Richards für die Aufnahme von Wasserdampf durch Baumwolle, Trouton für die Adsorption desselben Dampfes durch (nicht zu scharf getrocknete) Glaswolle fanden. Kurve 1 Fig. 31 zeigt eine $\frac{x}{m}$-p-Kurve für einen Dampf, der an einem benetzbaren Adsorbens verdichtet wird, bis zum Sättigungsdruck.

Bei sehr scharf getrockneter Glaswolle fand Trouton eine etwas andere Gestalt der Kurve: der erste vom Nullpunkt des

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **78**, 412 (1907).
[2]) Proc. Roy. Soc. **79**, 204 (1907).
[3]) Proc. Roy. Soc. **79**, 383 (1907).

Digitized by Google

Koordinatensystems ausgehende Ast der $\frac{x}{m}$-p-Kurve war mehr konvex gegen die p-Achse, die Drucke stiegen also zuerst sehr stark, dann folgte ein kleines Gebiet, in dem der Druck abnahm, während die adsorbierte Menge stark wuchs, und erst dann folgte der Teil der Kurve mit dem senkrecht nach oben gehenden Ast. Trouton möchte dies für ein charakteristisches Zeichen der Adsorption des Wassers durch Glaswolle ansehen: wahrscheinlicher

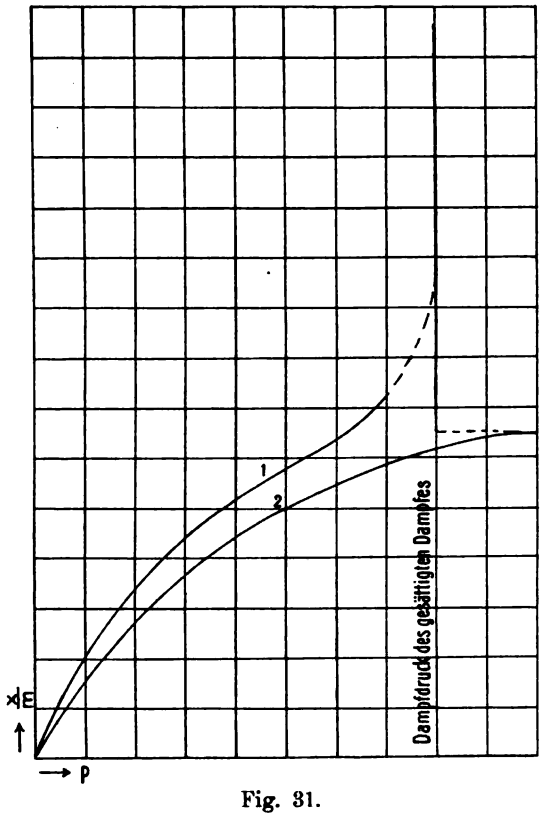


Fig. 31.

ist wohl, daß sich hier ein langsam verlaufender chemischer Vorgang über die Adsorption lagert.

Bei einer nicht benetzenden Grenzfläche ist, wie gesagt, die Adsorption eines Dampfes bei kleinen Drucken von der an einer benetzenden Fläche nicht verschieden. Jetzt geht aber die Adsorptionsschicht in der Nähe des Sättigungsdruckes nicht stetig in die Flüssigkeitshaut über, sondern wenn sich die flüssige Phase bildet, so scheidet sie sich in Tröpfchen an Kernen aus, die sich

Digitized by Google

auf der Grenzfläche befinden. Wie auch sonst bei der Ausscheidung einer neuen Phase, wird man den Sättigungsdruck überschreiten können, ehe sich die ersten Tröpfchen bilden, d. h. die normale $\frac{x}{m}$-p-Kurve läßt sich noch über den Sättigungsdruck hinaus verfolgen. Sind die ersten Tröpfchen entstanden, so scheidet sich bei weiterer Druckerhöhung die Flüssigkeit an ihnen ab, man erhält die senkrecht nach oben verlaufende Grade. Kurve 2 Fig. 31 stellt die $\frac{x}{m}$-p-Kurve für eine nicht benetzbare Grenzfläche dar.

Betrachtet man diese Erscheinungen nicht isotherm, sondern im Temperaturfeld, so erkennt man, daß an einer nicht benetzenden Grenzfläche der Taupunkt — die Temperatur, bei der sich der Dampf an der Grenzfläche verflüssigen würde — wegen der Übersättigung unterhalb der Sättigungstemperatur liegt, d. h. der Temperatur, bei der sich der Dampf auf der Flüssigkeit selbst verflüssigt. Bei einer benetzbaren Grenzfläche wird umgekehrt schon oberhalb der Sättigungstemperatur die Fläche sich so verhalten, als ob Flüssigkeit auf ihr ausgebreitet sei.

Cantor[1]) konnte zeigen, daß tatsächlich auf einer Petroleumoberfläche der Wasserdampf erst merklich unterhalb der Sättigungstemperatur zu Tröpfchen verflüssigt wird.

Aus Kurve 1 und 2 Fig. 31 geht hervor, daß sich gut benetzbare Adsorbentien von schlecht benetzbaren dadurch unterscheiden, daß bei letzteren noch über den Sättigungsdruck hinaus dank der Übersättigung nur wenig Flüssigkeit aufgenommen wird, während bei den ersteren schon unterhalb des Sättigungsdruckes die adsorbierten Mengen sehr merklich zunehmen. Der Verlauf der $\frac{x}{m}$-p-Kurve dürfte im letzteren Falle sehr wenig regelmäßig sein. Orme Masson und E. S. Richards suchten vergeblich bei ihren oben erwähnten Versuchen mit Baumwolle und Wasserdampf einen Gleichgewichtszustand zu erreichen.

Die Unregelmäßigkeit des Verhaltens in diesem Gebiet wird durch eine Reihe von Umständen verursacht: einmal muß neben der adsorbierten die kapillar zurückgehaltene Flüssigkeit berücksichtigt werden. Im Innern des Adsorbens können sich in mehr oder minder hohem Maße Hohlräume befinden, in denen eine benetzende Flüssigkeit konkave Grenzflächen nach außen bietet. Da an letzteren ja der Dampfdruck kleiner ist (siehe S. 48), hängt die

[1]) Wied. Ann. 56, 492 (1895).

Digitized by Google

verdichtete Flüssigkeitsmenge von diesem schlecht reproduzierbaren Faktor ab. Es kommt noch hinzu, daß Reaktionen mit einem Dampf häufig viel langsamer verlaufen als mit der betreffenden Flüssigkeit. Man muß also auch chemische Wechselwirkungen, ev. die Bildung fester Lösungen, zunehmend mehr berücksichtigen.

Die eigentümliche Verschiedenheit im Verhalten von Dämpfen an benetzbaren und nicht benetzbaren Flächen ist für viele Erscheinungen von großer Bedeutung. Es sei nur erwähnt, daß bei der Daguerretypie die Bildwiedergabe darauf beruht, daß sich der Quecksilberdampf beim Sättigungsdruck auf der belichteten Jodsilberplatte kondensiert, nicht aber auf der unbelichteten. Während das Jodsilber also ein Stoff ist, der nicht vom Quecksilber benetzt wird, so daß für die Verdichtung eine $\frac{x}{m}$-p-Kurve 2 Fig. 31 gilt, erzeugt das Licht einen Stoff, an dem, entsprechend Kurve 1, der Dampf beim Sättigungsdruck kondensiert wird.

Die Benetzungswärme.

Unter Benetzungswärme versteht man die Wärmemenge, die bei dem Zusammenbringen einer festen Grenzfläche mit einer Flüssigkeit entwickelt wird. Sie ist nichts anderes als die Adsorptionswärme von Dämpfen bei ihrem Sättigungsdruck. Man hat ihren Wert häufig bestimmt — der erste Forscher, der sich mit ihr beschäftigt hat, war Pouillet[1]) — obwohl sie vom theoretischen Standpunkt aus betrachtet keine besonders glücklich gewählte Größe ist; sie ist ja eine „integrale Adsorptionswärme“ (siehe S. 107), bei deren Messung man nicht darauf achtet, daß man von einem Gleichgewichtszustand der Adsorption zu einem zweiten übergehen sollte.

Man braucht deshalb auf die einzelnen Arbeiten[2]) nicht näher einzugehen. Um einen Begriff von der Größenordnung dieser Wärme zu geben, sei erwähnt, daß nach Versuchen von Chappuis[3])

1 g Holzkohle 7,4 cal.

1 g Tonerde 2,8 cal. beim Benetzen mit Wasser entwickeln.

Parks[4]) hat ferner durch besondere Versuche gezeigt, daß die entwickelte Wärmemenge der Grenzflächengröße proportional ist.

[1]) Gilb. Ann. **73**, 356 (1823).

[2]) Literaturübersicht bei Schwalbe [Drud. Ann. **16**, 32 (1905)], der aber noch Melsens [Ann. de chim. et de phys. (5) **3**, 522 (1874)] und Chappuis [Wied. Ann. **19**, 33 (1883)] zuzufügen sind.

[3]) cit. unter [2]).

[4]) Phil. Mag. (6) **4**, 240 (1902).

Digitized by Google

Vor allem interessant sind Versuche von Schwalbe[1]), die frühere Versuche von Jungk[2]) bestätigten, daß die Benetzungswärme verschiedener Adsorbentien mit Wasser über + 4° positiv, mit solchem unter + 4° negativ ist. Als feste Stoffe wurden Kieselsäure und verschiedene Sandsorten benutzt und die Temperaturänderungen mit einem Thermoelement gemessen.

Diese Versuche stützen die Auffassung, daß es sich bei den Adsorptionswärmen im Grunde um Kompressionswärmen (siehe S. 111) handelt; denn da Wasser unter + 4° mit steigender Temperatur sich zusammenzieht, so muß es sich nach einem bekannten Satz der Thermodynamik beim Verdichten abkühlen. während der positive Ausdehnungskoeffizient über + 4° ein Erwärmen bedingt.

Eine weitere wichtige Folgerung aus diesen Versuchen wäre noch, daß der Temperaturkoeffizient der Adsorption des Wasserdampfes unweit vom Sättigungsdruck unter + 4° positiv, oberhalb negativ sein müßte; eine Prüfung dieser Vermutung wäre experimentell nicht ganz einfach, aber von entschiedenem Interesse.

Was die Adsorptionswärme gelöster Stoffe betrifft, so ist sie schwer meßbar. In den meisten Fällen geht man ja von einem trockenen Adsorbens aus, und daher setzt sich die Wärmeentwicklung, die man bei dem Zusammenbringen desselben mit einer Lösung beobachtet, aus der Adsorptionswärme plus der Benetzungswärme zusammen. Man müßte also von dieser Summe die mit dem reinen Lösungsmittel erhaltene Benetzungswärme abziehen. Aber selbst wenn man von einem Adsorbens ausginge, das in definierter Weise mit dem Lösungsmittel benetzt ist, und dann die Lösung erst zufügte, so hätte man es mit einer integralen Adsorptionswärme zu tun. Es ist wohl sicher nicht ganz leicht, die Versuche so zu führen, daß nicht die Verdünnungswärme der Lösung mit zu berücksichtigen ist: die gesuchte Größe wird nur als relativ kleine Differenz anderer, ziemlich beträchtlicher Wärmemengen gefunden.

Gore[3]) hat mit Kieselsäure (und anderen Adsorbentien) und verschiedenen wässrigen Elektrolytlösungen Versuche angestellt, bei denen aber nur Temperaturänderungen, keine Wärmemengen bestimmt wurden.

[1]) loc. cit. S. 181.
[2]) Pogg. Ann. **125**, 292 (1865).
[3]) Phil. Mag. (5) **37**, 306 (1894).

Digitized by Google

Die Grenzflächenspannung an kristallinischen Flächen.

Über die Grenzflächenspannung von Kristallen ist wenig mehr bekannt als ihr ungefährer Größenwert, den ja die Versuche von Hulett (siehe S. 145) kennen gelehrt haben. Hier wird aber eine wichtige Erweiterung der bisherigen Anschauungen notwendig insofern, als man den verschiedenwertigen Kristallflächen verschiedene Spannungen wird zuschreiben müssen.

Gibbs[1]) hat die entsprechenden Überlegungen zuerst durchgeführt und gezeigt, daß durch die Werte der Grenzflächenspannung der verschiedenen Kristallflächen Bedingungen für die stabilen Größen- und Formverhältnisse der Kristalle gegeben sind. Es muß nämlich im Gleichgewicht die Summe der Grenzflächenenergien $\Sigma\sigma\cdot\omega$ für das Volum des Kristalls ein Minimum sein. Curie[2]) hat diese Betrachtungen erweitert und mit Recht betont, daß der bekannte große Einfluß kleiner Zusätze auf die Wachstumsbedingungen der Kristalle[3]) dadurch bedingt ist, daß sie die Spannungen der Grenzflächen verändern und demgemäß adsorbiert werden.

Leider hat sich diese Theorie bisher nicht quantitativ prüfen lassen. Daß aber tatsächlich Adsorptionen an Kristallflächen vorkommen, dafür sprechen die Versuche Lehmanns[4]) über die Färbbarkeit von Kristallen. Man könnte diese allerdings als eine Bildung fester Lösungen ansehen, und in der Tat läßt sich, ehe man etwa die Konzentrationsabhängigkeit der Farbstoffaufnahme kennt, nichts Zwingendes für die Annahme der Adsorption anführen; zu Gunsten derselben spricht nur, daß aus Wasser besonders gut gefärbt wird[5]). Der Umstand, daß die Färbung bisweilen dichroitisch[6]) ist, würde auf die verschieden starke Adsorptionsfähigkeit verschiedener Flächen hindeuten. Eine gleichzeitige Untersuchung der Farbstoffaufnahme durch Kristalle und der dadurch bedingten Wachstumsveränderungen könnte wohl interessante Ergebnisse zeitigen.

[1]) Thermodyn. Stud. 376 u. folg., vor allem Anmerkung S. 380.
[2]) Bull. soc. min. 8, 145 (1885).
[3]) Siehe z. B. Lehmann, Molekularphysik I, 300 (1888).
[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 543 (1891); Wied. Ann. 51, 47 (1894).
[5]) Wied. Ann. 51, 63 (1894).
[6]) Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 545 (1891).

Digitized by Google

V. Die kapillarelektrischen Erscheinungen.

Allgemeines.

Der Begriff „kapillarelektrisch“ wird im folgenden in einem etwas weiteren Sinne benutzt als sonst üblich. Er soll alle Erscheinungen umfassen, bei denen elektrische Änderungen mit Änderungen der Größe und Spannung einer Trennungsfläche zweier Phasen verknüpft sind. Es würde somit ein großer Teil der Elektrochemie „kapillarelektrisch“ genannt werden müssen, da sich fast die Mehrzahl elektrochemischer Vorgänge an Grenzflächen abspielt. Sehr viele dieser Vorgänge sind aber derart, daß der Einfluß der Grenzflächenenergie höchstens sekundär, etwa als Fehlerquelle, in Betracht kommt; sie lassen sich so berechnen, als wenn die Trennungsfläche belanglos wäre. Es werden daher im folgenden nur die Erscheinungen betrachtet, in denen die Grenzflächenspannung explizit oder implizit auftritt.

Zunächst sollen bei jedem Phasenpaar elektromotorische Erscheinungen besprochen werden, an die sich meist elektrolytische anschließen. Die Phasenpaare können nicht in der gleichen Reihenfolge wie vorher angeführt werden, da die elektrischen Vorgänge an einigen Grenzflächen allzuwenig untersucht worden sind. Es soll das weniger Bekannte sich an das besser Bekannte angliedern, so daß die Reihenfolge flüssig-flüssig, fest-flüssig, flüssig-gasförmig und fest-gasförmig gewählt worden ist.

Die Beziehung zwischen Grenzflächenspannung und elektromotorischer Kraft an der Trennungsfläche Quecksilber-wässerige Lösungen.

Obwohl man diese Erscheinungen von allen hier in Frage kommenden bei weitem am häufigsten untersucht hat, sind sie doch nicht so klar, wie man wünschen könnte. Schon seit dem Beginn des 19. Jahrhunderts [1]) wurden Veränderungen beschrieben, die ein Quecksilbertropfen unter einer wässerigen Lösung beim Einwirken des elektrischen Stromes erfährt, aber erst Lippmanns [2]) quantitative Untersuchung setzte diese Vorgänge in ein helleres Licht. Lippmann maß die Spannung einer in einem Kapillarrohre be-

[1]) Einen Überblick darüber gibt Grätz, Über die Bewegungserscheinungen an kapillaren Quecksilberelektroden. Dissertation. Breslau 1879; neuere Literatur bei Palmaer, Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 187 (1907).

[2]) Pogg. Ann. **149**, 547 (1873); Ann. d. chim. et d. phys. (5) **5**, 494 (1875); **12**, 265 (1877); Wied. Ann. **11**, 316 (1880).

Digitized by Google

findlichen Quecksilbermasse an ihrer Grenzfläche gegen eine wässerige Schwefelsäurelösung, während die Masse gleichzeitig durch eine äußere elektromotorische Kraft polarisiert wurde. Die Spannung wurde relativ nach einer Druckmethode (siehe S. 25) bestimmt. Fig. 32 gibt ein Bild der ganzen Anordnung. Das Potential des Quecksilbers konnte nur nach der negativen Seite hin weitgehend variiert werden, da sonst eine Oxydation stattgefunden hätte.

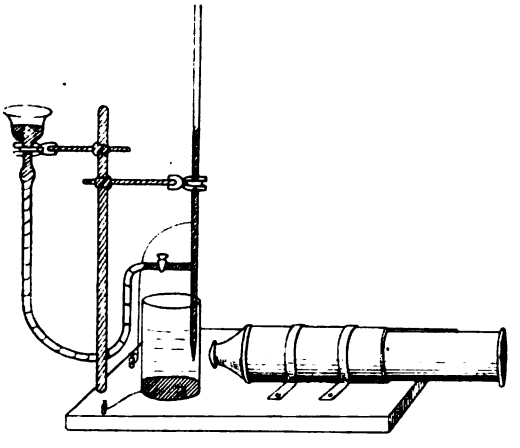


Fig. 32.

Ordnete man die beobachteten Grenzflächenspannungen σ, die Gleichgewichtszuständen entsprechen, den entsprechenden Potentialen ε zu, so ergab sich die in Fig. 33

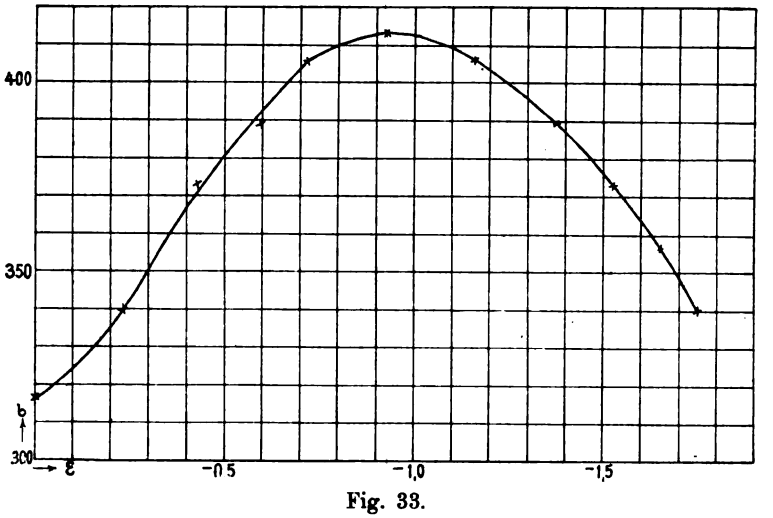


Fig. 33.

dargestellte σ-ε-Kurve, für welche das bei einem bestimmten ε auftretende Maximum des σ charakteristisch ist.

Lippmann und später Helmholtz[1]) betrachteten die Erscheinung als eine rein statische, sahen die Grenzfläche als Sitz

[1]) Gesammelte Abhandl. **1**, 925; ferner König, Wied. Ann. **16**, 1 (1882).

Digitized by Google

einer elektrischen Doppelschicht an und nahmen an, daß die durch den elektrischen Strom zugeführte Elektrizität nur dazu dient, den Kondensator aufzuladen. Die von vornherein auf dem Quecksilber vorhandene Ladung verkleinert das σ; denn jede Ladung sucht eine Grenzfläche zu vergrößern, weil sich ja die gleichgeladenen Flächenstücke gegenseitig abstoßen; sie erniedrigt also auch die Grenzflächenspannung. Die ursprüngliche Ladung muß positiv sein, da die Zufuhr von negativer Elektrizität das σ erhöht, demgemäß die Ladung verkleinern muß. Das σ erreicht sein Maximum, sobald die Urladung neutralisiert ist; polarisiert man stärker, so erteilt man dem Quecksilber eine negative Ladung, die wiederum das σ zu verkleinern strebt.

Quantitativ führt der nachfolgende isotherme Kreisprozeß zu einem Ausdruck der beobachteten Erscheinungen: man vergrößert die Grenzfläche ω um $\mathrm{d}\omega$ und leistet die Arbeit $-\sigma\,\mathrm{d}\omega$; dabei soll die Ladung e der Grenzfläche ungeändert bleiben; nur das Potential ε nimmt den Wert $\varepsilon - \frac{\partial \varepsilon}{\partial \omega}\mathrm{d}\omega$ an: es sinkt ja das Potential, wenn die Grenzfläche vergrößert wird. Ladet man nun weiter um $\mathrm{d}e$ auf, so leistet man die Arbeit $-\left(\varepsilon - \frac{\partial \varepsilon}{\partial \omega}\mathrm{d}\omega\right)\mathrm{d}e$; hierdurch wird $\omega + \mathrm{d}\omega$ nicht geändert, wohl aber wird σ zu $\sigma + \frac{\partial \sigma}{\partial e}\mathrm{d}e$. Jetzt wird die Fläche auf die alte Größe ω gebracht und dabei die Arbeit $+\left(\sigma + \frac{\partial \sigma}{\partial e}\mathrm{d}e\right)\mathrm{d}\omega$ gewonnen. Schließlich entzieht man der Fläche, die wieder das Potential ε angenommen hat, die Ladung $\mathrm{d}e$ und gewinnt die Arbeit $+\varepsilon\,\mathrm{d}e$. Da die Summe der Arbeiten null sein muß, ergibt sich

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} = -\frac{\partial e}{\partial \omega} = -[e],$$

wo [e] die Ladung der Flächeneinheit ist.

Man sieht, das Maximum tritt dann ein, wenn $[e] = 0$ ist, wenn also das Quecksilber ungeladen ist.

Die Theorie gab nicht nur ein Bild der σ-ε-Kurve, sie ließ auch voraussehen, daß die Natur des gelösten Elektrolyten ohne Einfluß sein müßte: enthält sie doch keine spezifische Annahme über die Natur des Elektrolyten. Tatsächlich erfüllen die zunächst untersuchten verdünnten Lösungen der starken anorganischen Säuren und der Neutralsalze diese Forderung weitgehend. Das σ_{max} hatte

Digitized by Google

bei ihnen allen den gleichen Wert und die Kurven ließen sich zur Deckung bringen.

Lippmann suchte die erwähnte Differentialgleichung dadurch zu integrieren, daß er eine konstante Polarisationskapazität der Doppelschicht annahm, also $[e] = q \cdot \varepsilon$ setzte; führt man dies in die Differentialgleichung ein und integriert, so ergibt sich

$$\sigma_{max} - \sigma = \frac{q}{2} \varepsilon^2,$$

d. h. die Gleichung einer Parabel, die symmetrisch zu der durch den maximalen Wert gehenden Achse liegt. Tatsächlich ist die beobachtete Kurve nicht völlig symmetrisch, sie steigt vielmehr steiler an als sie abfällt; es ist also nicht statthaft, eine konstante Polarisationskapazität anzunehmen.

Als man den Bereich der untersuchten wässerigen Lösungen erweiterte, trat immer klarer zu tage, daß auch die Differentialgleichung die Erscheinungen nicht ausreichend beschreibt. Gouy[1]) hat vor allem nach einer ähnlichen Methode wie Lippmann eine außerordentlich große Anzahl gelöster Stoffe geprüft und sehr mannigfaltige σ-ε-Kurven beobachtet. Zunächst ändert sich der Maximalwert der Grenzflächenspannung selbst; bei einigen wenigen anorganischen Salzen (Karbonaten, Phosphaten, Arseniaten, Sulfaten u. a. m.) findet sich eine ganz geringe Erhöhung des maximalen σ um einige Promille; nur in konzentrierten Lösungen einiger leichtlöslicher Salze (K_2CO_3, K_2HPO_4) traten Erhöhungen bis zu 4—5 % ein.

Erniedrigungen des maximalen σ waren sonst die Regel, und sie betrugen oft in mäßig konzentrierten Lösungen bis zu 10 % und mehr. Bei den anorganischen Stoffen waren sie meist gering, wenn auch bei einigen (Jodiden, Rhodaniden u. a.) recht merkbar. Beträchtlich waren sie bei vielen organischen Stoffen. Da die Mehrzahl von diesen wegen ihrer geringen Leitfähigkeit eine Untersuchung verhindert hätten, benutzte Gouy eine Lösung, die außer dem organischen Stoff einen Elektrolyten enthielt, der die σ-ε-Kurve nicht wesentlich beeinflußte. Durch Verwendung verschiedener solcher Zusatzelektrolyten überzeugte er sich, daß die beobachtete Veränderung der σ-ε-Kurve nur vom organischen Stoff herrührt.

---

[1]) Vor allem Ann. d. chim. et d. phys. (7) **29**, 145 (1903); (8) **8**, 291 (1906); (8) **9**, 75 (1906).

Digitized by Google

Außer dieser Vergrößerung oder Verkleinerung des maximalen σ waren die Kurven auch noch in anderer Weise weitgehend verändert. Sie waren nicht immer symmetrisch gegen die normale Kurve verschoben, sondern das Maximum befand sich bald bei einem größeren, bald bei einem kleineren Potential als dem normalen. In vielen Fällen war die Kurve nicht oben gerundet, sondern bog in einem scharfen Knie um u. a. m.

Diese Abhängigkeit von der Natur des gelösten Stoffes ist nicht erstaunlich. Wie die Spannung Wasser — Luft oder Wasser — Benzol durch gelöste Stoffe, von jedem elektrischen Einfluß abgesehen, verändert wird, so sollte auch die Spannung Wasser — Quecksilber durch gelöste Stoffe beeinflußt werden, und dieser Einfluß wird sich über die Abhängigkeit vom Potential überlagern. In der Tat läßt sich ein beträchtlicher Teil der beobachteten Veränderungen der σ-ε-Kurven darauf zurückführen, daß der gelöste Stoff an sich das σ verändert.

Man wird sich erinnern, daß die Spannung des Wassers gegen eine andere Phase, sei sie Luft oder Benzol oder Kohle, durch gelöste Stoffe in weitgehend ähnlicher Weise beeinflußt wird. Die anorganischen Salze und stark hydroxylhaltigen organischen Stoffe erhöhen sie etwas oder erniedrigen sie ein wenig, die anderen organischen Stoffe, Fettsäuren, Alkohole, aromatischen Verbindungen, erniedrigen sie sehr merkbar. Charakteristisch ist der Unterschied zwischen freien Säuren und Basen einerseits, den Salzen andererseits: erstere erniedrigen oft stark, letztere viel schwächer. (Siehe S. 60—63, 73, 130, 160—162.)

Ganz ähnlich beeinflussen die gelösten Stoffe das σ Quecksilber—Wasser. Wie man aus den nachfolgenden Tabellen erkennt, verändern Neutralsalze das σ nur wenig; die, welche es erhöhen, wie die Karbonate und Phosphate, wirken auf das σ Wasser — Luft im gleichen Sinne. Auch die hydroxylhaltigen Stoffe erniedrigen wenig; sehr merkbar aber tun es viele andere organische Stoffe, vor allem die aromatischen. Man beachte wieder den eigentümlichen Gegensatz zwischen freier Säure und Base einerseits und Salz andererseits. Auch daß die Natur des Anions vor allem maßgebend ist (Phosphate, Karbonate, Sulfate erhöhen das σ, Chloride erniedrigen etwas, viel stärker Nitrate, Bromide, Jodide, Rhodanide), gemahnt an die sonst bekannten Änderungen von Spannungen. (Siehe S. 61.)

Digitized by Google

Tabelle 46.

Stoff	c	$\Delta\,\sigma_{max}$	Stoff	c	$\Delta\,\sigma_{max}$
Äthylalkohol	1	— 2,1 %	Salizylsäure	0,011	— 6,8 %
Tert. Butylalkohol	0,1	— 5,1 %	Tetraäthylammonium-hydroxyd	0,1	— 0,1 %
Isobutylenglykol	0,1	— 1,0 %	Triäthylamin	0,1	— 7,4 %
Mannit	0,1	— 0,6 %	Triäthylaminsulfat	0,1	— 0,6 %
Rohrzucker	0,1	— 2,9 %	Isoamylamin	0,1	— 6,5 %
Phenol	0,1	— 8,6 %	Isoamylaminsulfat	0,1	— 0,8 %
Essigsäure	1	— 1,8 %	Anilin	0,01	— 3,9 %
Natriumazetat	1	— 0,5 %	Anilinsulfat	0,01	— 0,3 %
Oxalsäure	0,5	— 1,3 %	Pyridin	0,01	— 4,6 %
Kaliumoxalat	0,5	+ 0,1 %	Pyridinsulfat	0,01	— 0,8 %
Zitronensäure	0,1	— 1,7 %			
Benzoesäure	0,01	— 5,2 %			

Tabelle 47.

$\Delta\,\sigma_{max}$ von Salzen für $c = 1\ \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$.

	H	Li	Na	K	NH_4
I	— 6,2 %	— 6,2 %	— 6,3 %	— 6,0 %	—
CNS	— 4,7 %	—	— 4,2 %	— 4,4 %	— 4,7 %
Br	— 2,5 %	— 2,2 %	— 2,1 %	— 2,1 %	— 3,3 %
NO_3	— 1,5 %	— 1,2 %	— 1,1 %	— 1,2 %	—
Cl	— 0,9 %	— 0,6 %	— 0,6 %	— 0,6 %	—
SO_4	— 0,3 %	+ 0,1 %	+ 0,2 %	+ 0,2 %	+ 0,2 %
HPO_4	— 0,2 %	—	—	+ 0,3 %	—
CO_3	—	—	+ 0,2 %	+ 0,3 %	—

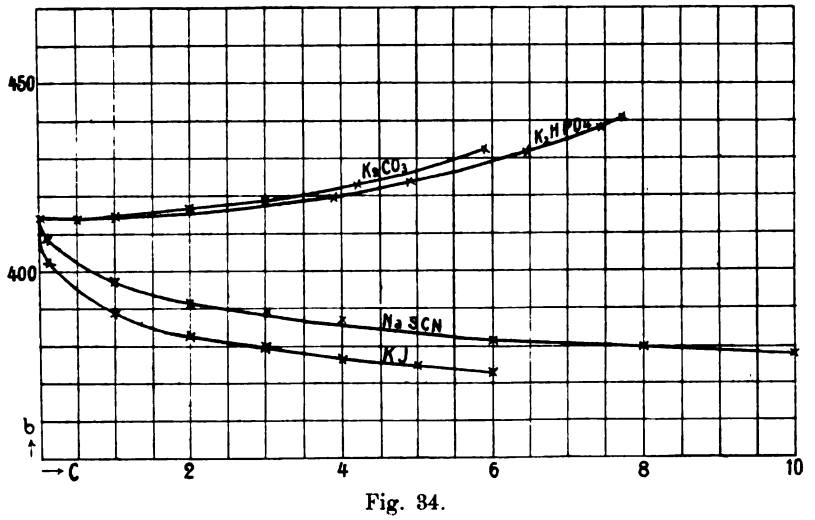


Fig. 34.

Digitized by Google

Auch die Abhängigkeit des $\Delta\sigma_{max}$ von der Konzentration ist ganz so, wie man sie nach den Überlegungen auf S. 57 u. folg. erwarten sollte. Bei den positiven $\Delta\sigma_{max}$ ist das Wachstum mit steigendem c außerordentlich langsam; bei den negativen $\Delta\sigma_{max}$ dagegen hat man wieder die gegen die c-Achse konkave parabolische Kurve, d. h. die ersten Zusätze des gelösten Stoffes erniedrigen das σ_{max} am stärksten. (Siehe Fig. 34.)

Versucht man die Gleichung S. 65 u. 129

$$(\sigma_M - \sigma_L) = s \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

anzuwenden, so erhält man eine befriedigende Übereinstimmung, wie die nachfolgende, gleichfalls Versuchen von Gouy [1]) entnommene Tabelle zeigt.

Tabelle 48.

Erniedrigung des σ_{max} durch Pyridin.

c	σ_{max} (beob.) [2])	σ_{max} (berechn.)
0,01	988	986
0,10	958	965
0,37	932	929
1,00	907	905.

Das gleiche gilt für eine Reihe anderer Stoffe: Rohrzucker, Rhodannatrium, Jodkalium u. a. m. Wie das σ_{max}, so wird auch das natürliche σ des Quecksilbers gegen Wasser in ganz ähnlicher Weise durch gelöste Stoffe beeinflußt [3]).

Diese gewöhnliche Abhängigkeit des σ von der Konzentration des im Wasser gelösten Stoffes genügt aber noch nicht, um alle Eigentümlichkeiten der σ-ε-Kurven zu erklären. Sie würde ja nur bedingen, daß das σ auf der ganzen σ-ε-Kurve um einen bestimmten Betrag verkleinert oder vergrößert wird, der relativ um so geringer ist, je höher die Konzentration steigt. Tatsächlich sind aber sehr mannigfache, ganz unsymmetrische Formen der σ-ε-Kurven gefunden worden.

Zunächst müssen diejenigen Salzlösungen gesondert betrachtet werden, in denen zwar auch merkbare Erniedrigungen des σ_{max} vorkommen, bei denen aber die Kurven im großen und ganzen ähnlich verlaufen. Hier möchte man am ehesten vermuten, daß die elektrische Veränderlichkeit des σ verhältnismäßig rein beobachtet wird, und

---

[1]) Ann. de chim. et de phys. (8) **9**. 129 (1906).

[2]) Die σ_{max} sind in einem relativen Maße gegeben, und zwar ist der Wert für reines Wasser bezw. sehr verdünnte Lösungen der Neutralsalze gleich 1000 gesetzt.

[3]) Lenkewitz, loc. cit. S. 126.

Digitized by Google

es läßt sich bei ihnen somit prüfen, wie weit die Lippmann-Helmholtzsche Anschauung zu Recht besteht.

Eine Eigenschaft muß nun nach der erwähnten Theorie die σ-ε-Kurve haben, die besonderes Interesse beansprucht: die Ladung muß im Maximum der Spannung null sein. Ostwald[1]) war der erste, der darauf hinwies, daß damit der Nullpunkt des Potentials gegeben sei, und man Einzelpotentialsprünge zu messen vermöge, indem man die E. M. K. bestimmt, die nötig ist, um das Quecksilber in der betreffenden Elektrolytlösung bis zum Maximum des σ zu polarisieren. Es sollte also die Summe der so gemessenen Einzelpotentialsprünge zweier Elektroden gleich der direkt bestimmten E. M. K. der aus ihnen zusammengestellten Kette sein, wenn man den Potentialsprung an der Grenze der beiden Lösungen hinzuzählt.

Durch den Versuch wurde diese Erwartung nur zum Teil bewahrheitet. Sie traf zu bei den inaktiven Salzen, Säuren und Basen, die nach Tabelle 47 das Maximum des σ nur wenig erhöhen oder erniedrigen; bei den aktiven, welche merkbar erniedrigen, traten beträchtliche Abweichungen auf. Das σ_{max} war nicht nur erniedrigt, sondern auch verschoben; d. h. der Einzelpotentialsprung in einer aktiven Elektrolytlösung — etwa Hg / KJ — gab zu dem in einer inaktiven gemessenen — etwa Hg / KCl — addiert, einen völlig anderen Wert als die direkt gemessene Kette Hg / KCl // Hg / HgJ. Es kann also die Annahme, daß die Ladung beim σ_{max} null ist, für die aktive Lösung nicht mehr gelten; das Maximum der σ-ε-Kurve ist hier nicht nur erniedrigt, sondern die elektrischen Verhältnisse sind dort andere, d. h. es ist im σ-ε-Diagramm verschoben[2]). Tabelle 49, die Versuchen von Rothmund[3]) entnommen ist, gibt ein Bild dieser Verhältnisse.

Tabelle 49.

Kette	ε_1 Einzelpotentialsprung der ersten Elektrode	ε_2 Einzelpotentialsprung der zweiten Elektrode	$\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$	ε (beob.)
Hg / H_2SO_4 // Hg / HgCl	— 0,926	— 0,560	— 0,366	— 0,369
Hg / KCl // Hg / KJ	— 0,560	— 0,437	— 0,123	— 0,349 (!)
Hg / KCl // Hg / KCNS	— 0,560	— 0,534	— 0,026	— 0,172 (!)
Hg / KCl // Hg / Na_2S	— 0,560	+ 0,030	— 0,590	— 1,006 (!)

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 583 (1887).

[2]) „Das Maximum ist verschoben", heißt also nicht, daß es bei einem anderen Wert des Potentials liegt, sondern daß es nicht über dem Nullwert des Potentials liegt.

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, 1 (1894).

Digitized by Google

Parallel zu diesen Untersuchungen der σ-ε-Kurve gingen Versuche anderen Charakters, die prüfen sollten, ob wirklich die Ladung im Maximum der σ-ε-Kurve null ist. Es handelt sich um die Versuche mit der Tropfelektrode, die zuerst von Helmholtz[1]) auf Grund des nachfolgenden Gedankenganges angeregt wurden: nimmt man an, daß die elektrische Aufladung einer frischen Grenzfläche Quecksilber-Elektrolyt langsam erfolgt, so muß ihre ursprünglich etwa vorhandene Ladung klein werden, wenn man die Grenzfläche rasch vergrößert. Eine Elektrode, die aus Quecksilber besteht, das in einem feinen Strahl in eine Elektrolytlösung tritt, erfüllt diese Bedingungen; sie sollte also die Ladung und das Potential Null haben und daher denselben Potentialunterschied gegen eine in der gleichen Lösung befindliche, ruhende Hg-Elektrode zeigen, wie er nötig ist, um das Quecksilber in dieser Lösung bis zum σ_{max} zu polarisieren.

Tatsächlich bestätigte sich diese Erwartung, wenn gewisse Versuchsbedingungen eingehalten wurden, wofür folgende, Versuchen von Paschen[2]) entnommene Tabelle als Beleg angeführt werden mag:

Tabelle 50.

Lösung	E. M. K., die bis zum Maximum des σ auflädt	Potentialdifferenz ruhende Elektrode — Tropfelektrode
Hg in 1 mol. HCl-lös.	— 0,560	— 0,557—0,561
Hg in 0,1 mol. NaCl-lös.	— 0,560	— 0,557
Hg in 0,1 mol. KBr-lös.	— 0,494	— 0,493.

Dennoch erwiesen sich die Voraussetzungen, auf Grund deren Helmholtz zu dieser Folgerung gelangt, nicht als zutreffend. Paschen[3]) zeigte zunächst, daß es nicht darauf ankommt, eine vorhandene Ladung durch Dehnung der Fläche zu verkleinern, sondern vielmehr den Quecksilberstrahl so kurz mit dem Elektrolyten in Berührung zu bringen, daß die verhältnismäßig rasch erfolgende Aufladung sich nicht ausbilden kann; die Zeiten, die hierfür in Betracht kommen, belaufen sich bis auf einige Sekunden, wobei wieder wie häufig die Kurve Ladung — Zeit logarithmischen Charakter hat. Weitere Seiten des Phänomens deckte dann

[1]) Loc. cit. S. 185.

[2]) Wied. Ann. **43**, 585 (1891); die Abhandlungen von Paschen sind: Wied. Ann. **39**, 43 (1890); **40**, 36 (1890); **41**, 42; 177; 186; 801; 899 (1890); **43**, 568 (1891).

[3]) Wied. Ann. **41**, 801 (1890).

Digitized by Google

die von Nernst entwickelte Auffassung von der Bildung der Potentialdifferenzen an Metallen auf.

Zunächst übertrug Nernst[1]) seine Auffassung, daß das Potential einer Metallelektrode als reine Funktion der Lösungstension des Metalls und der Metallionenkonzentration betrachtet werden könne, auf die Tropfelektrode. Er verwarf natürlich die experimentell ja auch nicht zutreffende Annahme, daß die Aufladung einer frischen Grenzfläche langsam erfolge. Trotzdem konnte auch er zunächst der Tropfelektrode die Ladung null zuschreiben; denn nach ihm entzieht die frische Grenzfläche, um sich zu beladen, der umgebenden Lösung Merkuroionen (oder gibt welche an sie ab), so daß die Konzentration der Lösung in der Nähe der Eintropfstelle einem Werte zustrebt, in dem weder Ionen aufgenommen noch abgegeben werden; dann ist also die Lösungstension P gleich dem osmotischen Druck p und nach der Nernstschen Formel

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$$

das Potential gleich null, vorausgesetzt eben, daß der Grenzzustand erreicht ist.

Ehe hierauf eingegangen wird, mögen einige andere Folgerungen aus der Nernstschen Theorie besprochen werden. Nernst gelangt, im Gegensatz zu Helmholtz, zu der Auffassung, daß die Tropfelektrode Stoffmengen zur ruhenden Elektrode transportiert. Jeder frisch in die Lösung tretende Tropfen lädt sich auf, d. h. es schlagen sich Merkuroionen auf ihn nieder, oder er gibt welche ab, und da eine Trennung von Anion und Kation nicht statthaben kann, ist jeder Tropfen mit einer Anionenschicht umhüllt. Unten, wo die Quecksilbertropfen zu einer kleineren Grenzfläche zusammenfließen, tritt das mitgerissene Salz frei in Lösung; oben nimmt die Konzentration also ab, während sie unten zunimmt.

Man hätte es demnach mit einer „elektrischen Adsorption“ des Merkurosalzes durch Quecksilberflächen zu tun; diese würde sich von der gewöhnlichen Adsorption dadurch unterscheiden, daß für sie nur die Konzentration der Merkuroionen maßgebend ist und daß sie bei sehr kleinen Konzentrationen notwendig negativ wird, also eine ganz anders gestaltete Adsorptionsisotherme zeigt.

Tatsächlich konnte Palmaer[2]) zeigen, daß ein solches Mitreißen von Merkurosalz statthat; er benutzte den in Fig. 35 dar-

[1]) Beilage zu Wied. Ann. 58 (1896); Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 29 (1897).

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 25, 265 (1898); 28, 257 (1899); 36, 664 (1901).

Digitized by Google

gestellten Apparat, in dem durch das eingeschaltete enge Rohr C vermieden ist, daß die Lösung in A, wo die Elektrode zerstäubt, mit der in B, wo die Tröpfchen sich vereinigen, allzusehr vermengt wird; sowohl elektrometrisch wie chemisch konnte nachgewiesen werden, daß beim Spielen des Strahls die Lösung in A an Merkurosalz verarmt, in B sie daran reicher wird. Um die Wirkung möglichst zu verstärken, benutzte Palmaer auch ein Bündel von vielen Strahlen, die durch einen geeignet angeritzten Glaspfropfen erzeugt wurden.

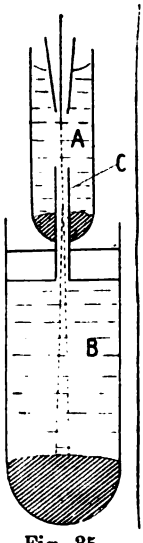


Fig. 35.

Es sei abschweifend bemerkt, daß die Art, wie man die σ-ε-Kurve deutet, durch Einführen der Nernstschen Anschauungsweise nicht sehr einschneidend verändert wird. Man braucht nur in den Darlegungen auf S. 186 u. folg. statt „rein elektrisch" zu setzen „Einfluß des Merkuroions". Wesentlich ist aber, daß man nach Nernst die σ-ε-Kurve durchlaufen kann, ohne äußere elektromotorische Kräfte verwenden zu müssen. In einer an Merkuroion reichen Lösung lädt sich das Quecksilber positiv, man befindet sich auf dem aufsteigenden Ast der σ-ε-Kurve; nimmt man aber Lösungen, die sehr arm an Merkuroion sind (Lösungen komplexer Quecksilbersalze), so wird $P > p$, die Ladung des Quecksilbers wird negativ, man befindet sich auf dem absteigenden Ast. Die Erfahrung lehrt, daß das σ des Quecksilbers unter diesen Bedingungen dieselben Veränderungen erfährt wie bei der äußeren Aufladung. Diese Überlegung ist natürlich nur statthaft, solange die gelösten Stoffe an sich nicht merkbar die σ-ε-Kurve verändern; bei den gewählten Stoffen und Konzentrationen trifft dies noch ausreichend zu.

Man kann nun auf diesem Wege die oben offen gelassene Frage umgehen, ob bei der Tropfelektrode der Grenzzustand, in dem $P = p$ ist, erreicht wird. Dies wird aller Voraussicht nach nicht der Fall sein, sondern es wird vielmehr an der Eintropfstelle durch Diffusion und Konvektion stets ein anderer p-Wert herrschen. Wählt man aber eine abgestufte Folge von Merkuroionlösungen, so wird in den Lösungen, in denen das $p > P$ ist, das tropfende Quecksilber positiv geladen sein, in denen, in welchen das $p < P$, negativ; eine Konzentration, die zwischen diesen Grenzfällen liegt, entspricht einem p, das gleich P ist, hier wäre also $\varepsilon = 0$, man hätte eine „Nullösung".

Digitized by Google

Palmaer[1]) hat nach dieser Methode sehr sorgfältige Versuche angestellt; er verwandte schwache alkalische $Hg(CN)_2$ — KCN-Lösungen und essigsaure, mit H_2S gesättigte Lösungen und sorgte für möglichsten Ausschluß von Sauerstoff, der lösend auf Quecksilber wirkt und die Konzentration der Quecksilberionen unsicher macht. Es trat nun z. B. in Lösungen, deren Konzentration zwischen 0.00025 n und 0,0001 n $Hg(CN)_2$ lag (sie enthielten außerdem KCl 0,1 n, KCN 0,01 n und KOH 0,0008 n), und deren Potentiale gegen die dezinormale Kalomelelektrode sich zwischen — 0,555 und — 0,589 Volt bewegten, eine Umkehr in der Stromrichtung tropfendes Quecksilber — ruhendes Quecksilber bei — 0,574 Volt ein. Bei den Schwefelwasserstoffversuchen ergab sich — 0,573 Volt. Smith[2]), der die σ-ε-Kurve für eine 0,1 n KCl gemessen hat, fand die E. M. K., welche Quecksilber in ihr bis zum σ_{max} polarisiert, gleich — 0,566 Volt.

Eine solche Übereinstimmung verliert aber ihre Beweiskraft, wenn sich herausstellt, daß die Tropfelektrode dasselbe Potential gibt, wie es zum Polarisieren bis zum σ_{max} nötig ist, auch in solchen Lösungen, in denen das Maximum verschoben ist (z. B. KJ, KCNS usw., siehe Tabelle 49), während sie ja doch einen anderen Wert geben sollte, um mit den direkten Bestimmungen der E. M. K. einer Kette übereinzustimmen. Dies ist aber tatsächlich der Fall. Schon aus Versuchen von Paschen läßt sich dies ableiten, Smith und Moß[3]) aber vor allem haben diese Beziehung betont. Folgendes Beispiel macht den Zusammenhang klar: nach Tabelle 49 ist der Einzelpotentialsprung (aus der σ-ε-Kurve abgeleitet) einer Hg / KJ-Elektrode (ε_2) um 0,349 — 0,123 = 0,226 Volt zu groß, es ergibt sich ja $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ nicht gleich 0,349, sondern nur gleich 0,123. Gerade dieselbe fehlerhafte Differenz kommt heraus, wenn man eine Tropfelektrode in einer KCl-Lösung gegen eine solche in einer KJ-Lösung schaltet. Smith und Moß fanden für die Kette

Hg / $^1/_2$ mol.-KCl // Tropfelektrode / $^1/_2$ norm.-KCl — 0,522 Volt,

für die Kette

Hg / $^1/_2$ mol.-KCl // Tropfelektrode / $^1/_2$ norm.-KJ — 0,794 Volt;

also ergibt sich für die Kette

Tropfelektrode / $^1/_2$ norm.-KJ // Tropfelektrode / $^1/_2$ norm.-KCl — 0,262 Volt.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 129 (1907).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **32**, 433 (1900).
[3]) Phil. Mag. (6) **15**, 478 (1908).

Digitized by Google

Also etwa dieselbe falsche Differenz, wie sie sich oben ergab. während sie ja wirklich gleich null sein sollte.

Es folgt hieraus nur, daß die Tropfelektrode bei den aktiven Lösungen die gleichen Abweichungen zeigt wie die σ-ε-Kurve. Aber die vollkommenere Theorie von Nernst und Palmaer versagt ebenfalls, denn auch Palmaers Nullösungen zeigen die gleichen Störungen wie die Tropfelektroden. So erzeugten Smith und Moß eine Nullösung aus 0,001 norm. $Na_2S + 0{,}099$ norm. KJ (d. h. eine Tropfelektrode in dieser Lösung zeigt gegen eine ruhende keinen Potentialunterschied); diese Nullelektrode gab gegen eine 0,1 norm. KCl-Lösung eine Potentialdifferenz von 0,793 Volt. In ähnlicher Weise wurde eine Nullösung aus einer KCl-Lösung erzeugt; sie gab gegen dieselbe 0,1 norm. KCl-Lösung eine Potentialdifferenz von 0,565 Volt. Wiederum eine Differenz von 0,228 Volt, während sie ja null sein sollte.

Man kann also jetzt nur fragen: in welcher Weise verschiebt sich das Maximum des σ mit der Art und Konzentration des Elektrolyten, und wie läßt sich diese Verschiebung erklären? Vor allem könnte man auf Grund des auf S. 188 Auseinandergesetzten die Frage aufwerfen, ob die normale Beeinflussung des σ durch gelöste Stoffe neben einer Erniedrigung auch eine Verschiebung des σ_{max} bewirkt. Wenn man die nachfolgenden hypothetischen Annahmen zu machen sich nicht scheut, wird man dies bejahen können: es sei vorausgesetzt, daß in Lösungen inaktiver Stoffe (KCl, K_2SO_4 usw.) das Potential beim σ_{max} trotz aller Bedenken null ist — eine Berechtigung hierzu gibt ja das Verhalten der inaktiven Elektrolyte (Tabelle 49) und besonders die Versuche S. 220 —; in diesen Lösungen hätte man also die rein elektrische Wirkung vor sich, mit anderen Worten die Wirkung des Merkuroions, die sich durch die gewöhnliche σ-ε-Kurve darstellen läßt. Es werde nun die Wirkung eines aktiven Stoffes betrachtet, und zwar soll er zunächst ein Anion sein. Bei großen negativen Ladungen des Quecksilbers, am Ende des absteigenden Astes, werden sich vor allem Kationen auf der Grenzfläche abzulegen bestreben, und zwar die Metalle, in erster Linie das Merkuroion; der elektrische Einfluß wird den gewöhnlichen, durch die direkte Änderung des σ bedingten weit überwiegen. Je geringer die negative Ladung wird, je mehr man sich dem Nullpunkte nähert, um so mehr kann sich die normale Erniedrigung des σ durch das aktive Anion geltend machen, und auf dem positiven Ast ist seine Adsorption durch nichts gehindert. Neben dem elektrischen Einfluß macht sich hier die normale Er-

Digitized by Google

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

niedrigung des σ uneingeschränkt bemerkbar. Es lagert sich also über die elektrische Maximumkurve ein das σ erniedrigender Einfluß, der auf dem absteigenden Ast etwas unterhalb des Maximums deutlich zu werden beginnt, bis zum Maximum zunimmt, um dann praktisch konstant zu bleiben.

Dadurch muß aber das Maximum verschoben werden, und zwar nach rechts, d. h. nach größeren negativen Potentialen hin.

Tatsächlich stimmen alle Erfahrungstatsachen mit dieser Betrachtung überein: die Verschiebung erfolgt im richtigen Sinne; die Differenz zwischen einem unverschobenen Maximumpotential (etwa dem, welches Quecksilber in einer KCl-Lösung bis zum σ_{max} polarisiert) und einem verschobenen (etwa in KJ-Lösung) ist stets zu klein (siehe Tabelle 49). Die ganzen Störungen durch die normale Erniedrigung müssen sich bei einem aktiven Anion auf den aufsteigenden positiven Ast der σ-ε-Kurve werfen, auf dem die Adsorption zunehmend größer wird. Auch dies wird übereinstimmend von allen Beobachtern (vor allem Smith[1]), Gouy[2]), Kučera[3]) u. a.) beschrieben. In Fig. 36a findet sich neben einer unverschobenen σ-ε-Kurve 1 mit 1-mol. Na_2SO_4 als Elektrolyt eine verschobene 2, die neben diesem Salze in einer Konzentration von 0,01 mol. NaJ enthält.

Der absteigende, negative Ast soll etwas jenseits vom Maximum praktisch gar nicht von der Natur des gelösten Stoffes beeinflußt werden. Auch dies ist in solchem Maße der Fall, daß sich die absteigenden Äste, man kann sagen, glatt zur Deckung bringen lassen. Ja, wenn man nicht die Differenz der Potentiale für das σ_{max}, sondern die Differenz für zwei Potentiale auf dem absteigenden Ast bildet, so erhält man, wie Smith[4]) gezeigt hat, eine gute Übereinstimmung mit den direkt gemessenen E. M. K. auch in den Fällen, wo die σ_{max} stark verschoben werden. Die nachfolgende Tabelle lehrt dies, wenn man sie mit Tabelle 49 vergleicht.

Tabelle 51.

Kette	Horizontaler Abstand der absteigenden Äste der σ-ε-Kurve in beiden Lösungen	Beobachtete E. M. K. der Kette
Hg / KCl $\frac{1}{2}$n // Hg / KJ $\frac{1}{2}$n	— 0,399 Volt	— 0,394 Volt
Hg / KCl, 1n // Hg / KCNS, 1n	— 0,169 „	— 0,167 „
Hg / KCl, 1n // Hg / Na_2S, 1n	— 0,939 „	— 0,959 „

[1]) loc. cit. S. 195.
[2]) Ann. de chim. et de phys. (7) **29**, 145 (1903).
[3]) Drud. Ann. **11**, 529 u. 698 (1903).
[4]) loc. cit. S. 195.

Digitized by Google

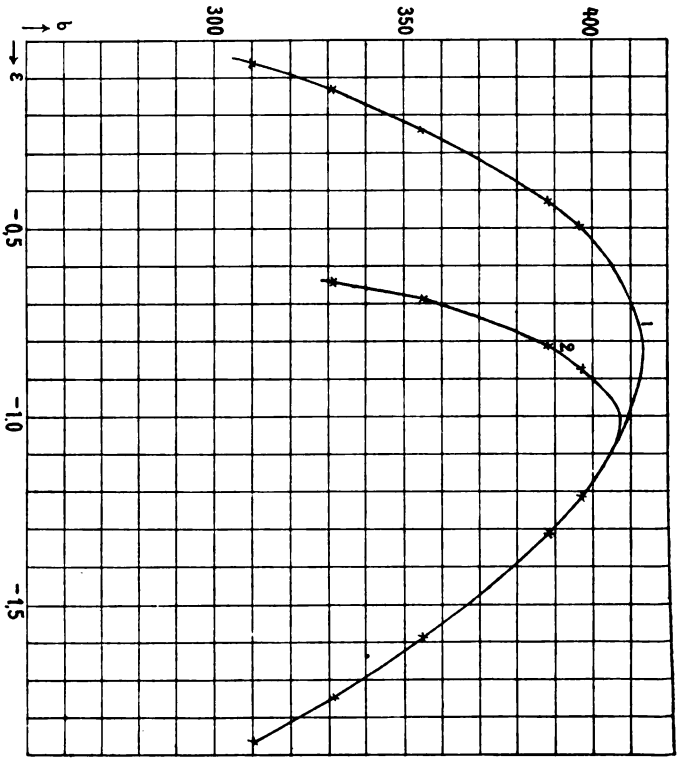


Fig. 36a.

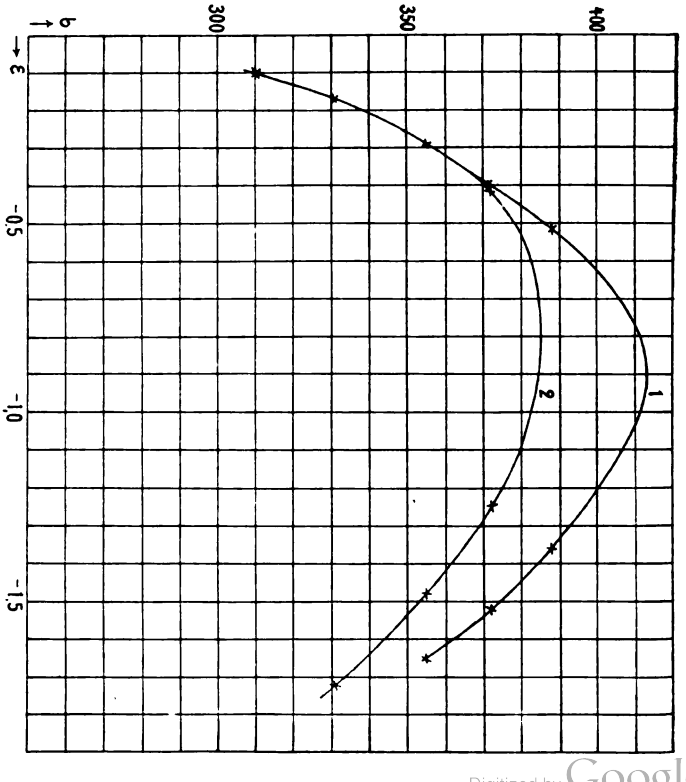


Fig. 36b.

Digitized by Google

Befinden sich außer dem Merkuroion andere Kationen in der Lösung, die stark adsorbiert werden bezw. eine sehr kleine Lösungstension haben, so sollte der absteigende negative Ast der σ-ε-Kurve weitgehend von der Natur des Kations abhängig sein, während der positive nicht beeinflußt werden dürfte. Dies trifft nach Versuchen von Gouy[1]) durchaus zu. In Fig. 36b hat man neben der unverschobenen σ-ε-Kurve 1 mit 0,5 mol. H_2SO_4 als Elektrolyt eine verschobene 2, in der die Lösung außer derselben Säure (0,5 mol.) Kaffeïn enthält (Konzentration: 0,01 mol.).

Auch die Abhängigkeit von der Konzentration entspricht den Erwartungen. Smith und Moß[2]) erwähnen, daß die Verschiebung des Maximums äußerst empfindlich gegen kleine Mengen der gelösten Stoffe ist, so daß man z. B. mit zu verschiedener Zeit hergestellten KCN-Lösungen ganz verschiedene Werte der Verschiebung erhält. Ferner leuchtet ein, daß der störende Einfluß des aktiven Zusatzes in dem Gebiete sich am stärksten mit der Konzentration ändern wird, in dem der konkurrierende elektrische Einfluß des Merkuroions am stärksten sich ändert. Nun bilden aber die aktiven Anionen fast durchweg schwerlösliche oder komplexe Salze mit dem Merkuroion. Geht man von der Lösung eines inaktiven Anions aus (etwa einer Chloridlösung) und setzt wachsende Mengen eines aktiven Anions (etwa Jod- oder Sulfidlösung) hinzu, so hat man die stärkste Änderung in der Merkuroionkonzentration dann, wenn praktisch alles Merkurochlorid in -jodid umgewandelt ist; es liegen die Verhältnisse ganz wie bei der bekannten Methode der elektrometrischen Analyse[3]). Man könnte also erwarten, daß, wie hier in einem kritischen Konzentrationsgebiet sich die E. M. K. plötzlich stark ändert, so auch die Verschiebung des Maximums sich auf Zusatz des aktiven Anions verhalten würde.

Dies ist tatsächlich der Fall, wie Fig. 37 zeigt; hier sind als Abscissen die Sulfidkonzentrationen aufgetragen, als Ordinaten die Verschiebungen des Maximums; die letzteren erhält man, indem man die verschobene Kurve, wie man sie in einer Na_2S-haltigen KCl-Lösung findet, mit der in einer normalen, reinen KCl-Lösung vergleicht; subtrahiert man den Abstand der dem Maximum entsprechenden Potentialwerte von dem Abstand der regelmäßigen, absteigenden Äste (siehe Tabelle 51), so ergibt sich die gesuchte Verschiebung.

---

[1]) Ann de chim. et de phys. (8) **9**, 75 (1906).

[2]) loc. cit. S. 195.

[3]) Siehe z. B. Behrend, Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 466 (1893).

Digitized by Google

Auch die Erscheinung läßt sich deuten, daß die Tropfelektrode die gleiche Störung zeigt, wie sie sich in der σ-ε-Kurve äußert. Beim Einströmen des Quecksilberstrahls in die Elektrolytlösung hat man es mit der dynamischen Spannung des Quecksilbers zu tun; es tritt nicht bloß eine „elektrische" Adsorption des Merkuroions ein, sondern andere vorhandene, oberflächenaktive Stoffe werden gleichfalls adsorbiert. Diese werden offenbar den gleichen störenden Einfluß auf die Verteilung des Merkuroions, also auf die elektrische Ladung des Strahls ausüben, wie sie es im Maximum der σ-ε-Kurve tun; dort wie hier können sie ja ihre Wirksamkeit entfalten, weil die Quecksilberoberfläche noch mehr oder weniger elektrisch indifferent ist[1]). Erst wenn die Verschiebung des σ_{max} bei der σ-ε-Kurve quantitativ erklärt ist, wird man sagen können, weshalb die Uebereinstimmung mit dem Verhalten der Tropfelektrode so groß ist.

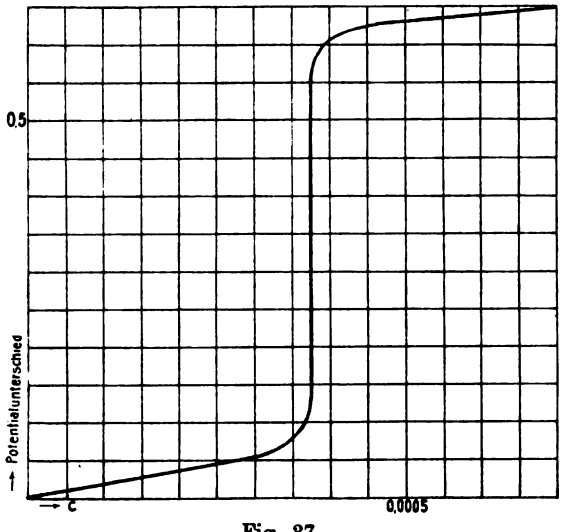


Fig. 37.

Diese eben entwickelte Anschauung[2]) deckt die bekannten Erscheinungen und weist auf die wichtigsten Versuche hin, die noch anzustellen wären: Ausdehnung der Smithschen Versuche über den Konzentrationseinfluß der aktiven Stoffe auf die Verschiebung des Maximums auch auf aktive Basen, ferner überhaupt auf Stoffe, deren normaler σ- erniedrigender Einfluß gemessen ist; Versuche nach Palmaer zum Nachweis der Adsorption andrer Stoffe, vom

[1]) Es ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß Palmaer bei seinen Versuchen in Merkuronitratlösungen nicht die äquivalente NO_3-Menge mitgerissen fand, sondern eine kleinere; offenbar war ein stärker adsorbiertes Anion neben Merkuroion adsorbiert worden.

[2]) Es sei bemerkt, daß die Betrachtung in ihren Hauptpunkten niedergeschrieben war, ehe die Arbeit von Gouy (C. R. **146**, 622, 1908) erschien, die ganz ähnliche Ansichten vertritt.

Digitized by Google

Merkuroion abgesehen. Sie könnten auch die Frage entscheiden, ob es zweckmäßiger ist, die Verschiebung des Maximums einem unmittelbaren Einfluß der aktiven Ionen zuzuschreiben, oder nur einem mittelbaren, insofern sie etwa Komplexe mit den Quecksilberionen geben.

Noch eine Voraussetzung steckt in der Lippmann-Helmholtzschen und in der ganzen vorangehenden Betrachtung, deren Richtigkeit nicht erörtert worden ist. Wie in der Theorie von Lippmann und Helmholtz hat man es auch bei der Nernstschen Theorie mit Doppelbelegungen zu tun, und der Reststrom, der durch das Kapillarelektrometer tritt, wird nicht als wesentlich für die Vorgänge betrachtet. Demgegenüber vertreten Warburg[1]) und G. Meyer[2]) die „Leitungsstromtheorie", nach der keine Kondensatorwirkung, also keine unmittelbare elektrische Veränderung des σ statthat, sondern der Strom nur Ionen zuführt und entlädt. Das Ansteigen des σ beim negativen Polarisieren von Quecksilber wird dadurch erklärt, daß das natürliche σ zu klein ist, weil Quecksilbersalz an der Oberfläche des Quecksilbers adsorbiert ist; der Strom entlädt die Ionen des adsorbierten Salzes, verringert die Konzentration desselben und bedingt so ein Ansteigen des σ bis zu einem Maximum. Um den absteigenden Ast der Kurve zu erklären, muß angenommen werden, daß durch die Abscheidung des Wasserstoffs (durch die Ausbildung der Überspannung) das σ wieder erniedrigt wird, oder die gleiche Wirkung durch Amalgambildung mit dem Kation des Salzes eintritt.

Smith[3]) hat gegen diese Theorie eingewandt, daß, wenn der Reststrom so stark in Betracht käme, seine Änderung sich durch Einschalten eines sehr großen äußeren Widerstandes in der σ-ε-Kurve bemerkbar machen sollte; dies ist nur in sehr kleinem Maße der Fall. Gegen diesen Einwand läßt sich aber sagen, daß möglicherweise die von Smith benutzten äußeren Widerstände mit denen, die vielleicht in der Kapillaren eines Kapillarelektrometer vorkommen, zu klein gewählt waren.

Dagegen scheint mir die Warburgsche Theorie außer stande zu sein, die Abhängigkeit des absteigenden Astes der σ-ε-Kurve von dem Kation, die des aufsteigenden vom Anion zu erklären.

---

[1]) Wied. Ann. **38**, 321 (1889); **41**, 1 (1890).
[2]) Wied. Ann. **45**, 508 (1892); **53**, 845 (1894); **56**, 680 (1896); **67**, 433 (1899).
[3]) loc. cit. S. 195.

Digitized by Google

Immerhin wird man insofern die Warburgsche Theorie berücksichtigen, als man nicht ohne weiteres die Vorgänge im Kapillarelektrometer und bei der Tropfelektrode als rein statisch auffaßt, sondern sich bewußt bleibt, daß dynamische Momente, Diffusion, Adsorptionsgeschwindigkeit u. a. eine Rolle spielen. Man wird nicht die Polarisationskapazität als die eines Kondensators auffassen (siehe S. 187), sondern hier den Reststrom als wichtigen Faktor einführen. Gerade die starken Verzerrungen der σ-ε-Kurven, die bei organischen Stoffen eintreten, wird man den durch die Adsorption dieser Stoffe veränderten Diffusionsbedingungen, somit der Veränderlichkeit der Polarisationskapazität zuschreiben.

Ferner schließt sich die Warburgsche Auffassung der Erfahrung insofern besser an, als sie nicht einfach die elektrostatische Aufladung, sondern den Übergang der Elektrizität von Elektrode zur Lösung als maßgebend ansieht. Aus dem Verhalten der Grenzfläche flüssig-gasförmig (siehe S. 251) läßt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit vermuten, daß eine rein elektrostatische Betrachtungsweise kaum genügt, um die Erscheinungen an der Grenzfläche Quecksilber-wässerige Lösungen zu erklären. In Grenzfällen mag deshalb doch die Lippmann-Helmholtzsche Theorie das Beobachtete wiedergeben, aber man wird den Vergleich zwischen der Doppelschicht an der Grenzfläche Quecksilber-Lösung und einem elektrostatischen Kondensator immer mit Vorsicht verwenden müssen.

Noch einen weiteren Faktor berücksichtigt die Theorie von Warburg mit Recht, nämlich die gewöhnliche Adsorption der Quecksilbersalze an der Quecksilberoberfläche. Quecksilbersalze erniedrigen das σ des Quecksilbers gegen Wasser recht merklich; so sinkt das σ nach Versuchen von Griffith[1]), die von Warburg veranlaßt wurden, in einer 0,0006 mol.-Lösung von Merkurosulfat um 10 %, in einer 0,038 mol.-Lösung um 20 %. Die σ-c-Kurve zeigt also wieder einen starken Abfall bei kleinen Konzentrationen, sie läßt sich aber nicht durch die früher (S. 190) erwähnte Gleichung berechnen, sondern der Abfall ist steiler. Es ist dies nicht erstaunlich, da ja außer der normalen Beeinflussung des σ noch die elektrische hinzutritt, die durch die Veränderung der Konzentration des Merkuroions bedingt ist[2]).

Die Erniedrigung des σ durch Quecksilbersalze macht sich in verschiedenen Hinsichten geltend; in einer sauren Merkuronitrat-

[1]) Siehe G. Meyer, Wied. Ann. **45**, 509 (1892).

[2]) Siehe auch G. Meyer, Wied. Ann. **53**, 848 (1894).

Digitized by Google

lösung ist die Quecksilbergrenzfläche auffallend unempfindlich gegen Änderungen in der Zusammensetzung der Lösung, was darauf zurückzuführen ist, daß das σ sehr verkleinert[1]) wird und daher unempfindlich ist, wie das für stark verkleinerte σ allgemein gilt. In Merkuronitratlösungen ist das Verhalten des Quecksilbers auch aus dem Grunde ein anderes, daß die Grenzfläche wegen des reichlichen Vorrats an Merkuroion unpolarisierbar ist; man erhält beim negativen Aufladen keine σ-ε-Kurve, und eine Tropfelektrode zeigt gegen eine ruhende kein wesentlich verschiedenes Potential[2]).

Krüger[3]) hat die Adsorption des Merkuroions in die Lippmann-Helmholtz-Nernstsche Theorie eingeführt und konnte so eine Reihe der besprochenen Abweichungen erklären. Die oben entwickelte Anschauung deutet den Einfluß von Kation und Anion auf die Äste der σ-ε-Kurve wohl in einer einfacheren Weise.

Es ist unmöglich, aus der großen Zahl von Untersuchungen über das Verhalten des σ von Quecksilber in Elektrolytlösungen unter Einwirkung elektromotorischer Kräfte alle wichtigen Versuche hervorzuheben. Nur auf folgende sei noch hingewiesen:

Pellat[4]) hat zuerst gezeigt, daß man dieselben Ergebnisse wie mit Tropfelektroden auch dadurch erhält, daß man einen Quecksilbermeniskus vergrößert oder verkleinert; es kommt nur darauf an, daß frische Grenzfläche erzeugt wird.

Kučera[5]) hat nach einer mehr dynamischen Methode (durch Tropfenwägen) das σ gemessen und die σ-ε-Kurve aufgenommen. Auch er findet, daß die absteigenden Äste ausgezeichnet parallel laufen (siehe S. 197), während er auf dem aufsteigenden Aste außer den nach der statischen Methode beobachteten Anomalien (bei den aktiven Anionen siehe S. 197) noch andere findet, die im Zusammenhang mit später zu nennenden Vorgängen erörtert werden können.

Möller[6]) hat den Randwinkel zwischen einer auf einer Quecksilberelektrode ruhenden Wasserstoffblase und einer Elektrolytlösung gemessen und seine Veränderung mit der zunehmenden,

---

[1]) Paschen (Wied. Ann. **40**, 51, 1890) fand in einer konzentrierten sauren Merkuronitratlösung eine Spannung von nur etwa 240 $\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$ gegen 370 $\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$ von Quecksilber-Wasser.

[2]) Paschen (Wied. Ann. **39**, 55—56, 1890).

[3]) Nachr. d. Ges. d. Wissensch. z. Götting. 1904 S. 33.

[4]) C. R. **104**, 1099 (1887).

[5]) loc. cit. S. 197.

[6]) Drud. Ann. **25**, 725 (1908).

Digitized by Google

negativen Polarisation des Quecksilbers bestimmt. Der Randwinkel α (siehe Fig. 38) zeigte bei demselben Potential einen maximalen Wert wie die Grenzflächenspannung Quecksilber — Elektrolytlösung. Es folgt dies mit Notwendigkeit aus den Betrachtungen über die Ausbreitung von Flüssigkeiten aufeinander (S. 139 und 177); je größer der Randwinkel, um so schlechter die Benetzung, um so größer also auch die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Flüssigkeiten; denn in der Gleichung

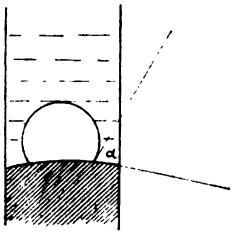


Fig. 38.

$$\sigma'_A - \sigma'_B = \sigma_{A-B} \cos \alpha$$

ändert sich die linke Seite (die Spannungen der Flüssigkeiten gegen den Gasraum) wahrscheinlich nur wenig mit der Polarisation (siehe S. 251); damit aber die Differenz konstant bleibt, muß α wachsen, wenn σ_{A-B} wächst.

Der Einfluß der Temperatur auf die Spannung Quecksilber—Elektrolyt ist so gering, daß man keine sichere Angabe über den Wert des Temperaturkoeffizienten machen kann[1]).

Überblickt man kurz die besprochenen Erscheinungen, so gewinnt man folgendes Bild: man muß eine gewöhnliche und eine elektrische Veränderung der Grenzflächenspannung Quecksilber — Wasser durch gelöste Stoffe unterscheiden. Die erstere folgt den auch sonst beobachteten Gesetzmäßigkeiten. Der elektrische Einfluß kann nach Nernst als eine Funktion des Merkuroions aufgefaßt werden, und zwar kann man ihn in erster Annäherung der Wirkung einer elektrischen Doppelschicht gleichsetzen, allerdings mit der Einschränkung, daß der Übergang von Elektrizität aus der Lösung in die Elektrode und umgekehrt die Erscheinung bewirkt und nicht die einfache elektrostatische Aufladung (siehe S. 202). Der elektrische Einfluß äußert sich darin, daß bei negativer Aufladung das σ ein Maximum durchläuft. Die Folgerung, daß die Ladung des Quecksilbers beim maximalen σ-Wert null ist, hält nicht allgemein Stich; wohl angenähert für Elektrolyte, die die Spannung im gewöhnlichen Sinne nur wenig ändern (Karbonate, Phosphate, Sulfate u. a. m.). Aber bei aktiven Elektrolyten (Jodiden, Sulfiden, Salzen organischer Basen) wird das σ_{max} verschoben, und die Ladung des Quecksilbers ist dort nicht mehr null. Diese

[1]) Siehe Lippmann, Ann. de chim. et de phys. (5) **12**, 275 (1877); Paschen, Wied. Ann. **39**, 64 (1890); Cantor, Wied. Ann. **47**, 418 (1892).

Digitized by Google

Verschiebung läßt sich aus einer Adsorption der aktiven Ionen erklären, und es entspricht den Erwartungen, daß aktive Anionen den positiven, ansteigenden Ast der σ-ε-Kurve, aktive Kationen den negativen, absteigenden Ast beeinflussen. Ob man allgemein nur mit Gleichgewichtserscheinungen rechnen darf, ist fraglich; wahrscheinlich muß man bei stark adsorbierbaren Stoffen, Nichtelektrolyten usw. den Reststrom, d. h. Diffusion durch eine Grenzschicht, und andere dynamische Vorgänge berücksichtigen. Der Nullpunkt der Potentialreihe dürfte in der Gegend liegen, wohin ihn Ostwald zuerst gelegt hat, also bei einem Werte von — 0,57 gegen die Zehntelkalomelelektrode (siehe S. 195); eine Nullelektrode hat man vor sich, wenn man Quecksilber in Lösungen der inaktiven Ionen (SO_4, PO_4H u. a.) zum Maximum polarisiert, bezw. eine Tropfelektrode in den genannten Lösungen spielen läßt [1]).

Die σ-ε-Kurve bei Amalgamen und anderen Legierungen.

Die Messungen, die an anderen Paaren flüssiger Phasen ausgeführt sind, stützen in hohem Maße das, was sich im vorangehenden Abschnitt ergeben hat.

An Amalgamen sind von verschiedenen Forschern [2]) σ-ε-Kurven gemessen worden. Bekanntlich verhalten sich Amalgame von Metallen, die unedler sind als Quecksilber, von einem gewissen Gehalt aufwärts elektromotorisch so wie die reinen Metalle. Solange die Elektrolytlösung nicht „aktiv“ ist, und solange das gelöste Metall nicht mit ihr reagiert, wodurch sein Gehalt im Amalgam und somit das σ des letzteren geändert wird, sollte also das Potential, das nötig ist, um das Amalgam bis zum Maximum des σ zu polarisieren, gleich dem sein, welches das Metall in derselben Elektrolytlösung zeigt. Tatsächlich geben Amalgame ähnlich σ-ε-Kurven wie reines Quecksilber, und solange die genannten Bedingungen erfüllt sind, ist die erwartete Beziehung in ganz beträchtlichem Grade erfüllt, wie die nachfolgende, Versuchen von Rothmund entnommene Tabelle lehrt.

---

[1]) Gouy [Ann. de chim. et de phys. (8) **9** (1906)] hat auch die Werte des σ_{max} für Quecksilber gegen eine Reihe organischer Flüssigkeiten bestimmt; wie das gewöhnliche σ des Quecksilbers gegen die Flüssigkeiten erniedrigt ist (siehe Tabelle 30, S. 128), so sind es auch die Werte des σ_{max}.

[2]) Rothmund, loc. cit. S. 201; G. Meyer, Wied. Ann. **53**, 845 (1894); **56**, 680 (1895).

Digitized by Google

Tabelle 52.

Kette	Summe der Einzelpotentialsprünge	Direkt beobachtete E. M. K.
Pb-amalgam / H_2SO_4 1 n. + $PbSO_4$ gesättigt // Hg / H_2SO_4 1 n. + Hg_2SO_4 gesättigt	0,918 Volt	0,923 Volt
Bi-amalgam / H_2SO_4 1 n. + $Bi_2(SO_4)_3$ gesättigt // Hg / H_2SO_4 1 n. + Hg_2SO_4 gesättigt	0,448 „	0,437 „
Cu-amalgam / H_2SO_4 1 n. + $CuSO_4$ $^1/_{100}$ n. // Hg / H_2SO_4 1 n. + Hg_2SO_4 gesättigt	0,481 „	0,458 „

Bei Amalgamen aus Säure zersetzenden Metallen war die Übereinstimmung, wie notwendig, weit geringer. Da bei diesen unedlen Metallen das Amalgam negativ gegen die Lösung geladen ist, muß man von außen positiv aufladen, um zum σ_{max} zu gelangen.

Auch leichtflüssige Legierungen und geschmolzene Salze, z. B. Chlorzink, sind untersucht worden[1]); wieder tritt eine σ-ε-Kurve mit einem Maximum auf, ohne daß sich sonst die Verhältnisse einfacher gestalteten.

G. Meyer[2]) hat nach der Methode der schwingenden Strahlen die Grenzflächenspannung von Amalgamen gegen Lösungen ihrer Salze bestimmt mit dem bemerkenswerten Ergebnis, daß bei den edleren Metallen Kupfer und Zinn die Spannung durch die Salze der betreffenden Metalle recht beträchtlich erniedrigt wird, wie es ja auch beim Quecksilber mit Quecksilbersalzen der Fall ist; dagegen wurde die Spannung bei Amalgamen der unedleren Metalle Blei, Kadmium und Zink durch ihre Salze nicht verändert.

Die Überspannung an Quecksilberelektroden als kapillarelektrische Erscheinung.

Neuerdings hat Möller[3]) darauf hingewiesen, daß die sogenannte Überspannung bei weitem am zweckmäßigsten als eine kapillarelektrische Erscheinung aufgefaßt werden kann. Sie besteht bekanntlich darin, daß eine Elektrode auf ein höheres Potential gehoben werden muß, damit an ihr ein Gas in Blasenform elektro-

[1]) Paschen, Wied. Ann. **40**, 36 (1890); Luggin, Zeitschr. f. phys. Chem. **16**, 694 (1895); Vining, Ann. de chim. et de phys. (8) **9**, 272 (1906); Luggin hat auch Quecksilber und geschmolzenes Blei gegen geschmolzene Salze untersucht.

[2]) Wied. Ann. **53**, 848 (1894); siehe auch Wied. Ann. **67**, 433 (1899).

[3]) loc. cit. S. 203, Drud. Ann. **27**, 665 (1908) und Zeitschr. f. phys. Chem. **65**, 226 (1908).

Digitized by Google

lytisch entwickelt wird, als man es nach der elektromotorischen Wirksamkeit des Gases erwarten sollte. Die Überspannung leistet die Arbeit, die nötig ist, um die erste Gasblase zu erzeugen. Diese hängt zunächst von der Größe der Oberflächenspannung Gas - Elektrolytlösung ab; denn je größer diese ist, um so mehr Arbeit kostet es, die Oberfläche des ersten Bläschen zu erzeugen. Aber noch in anderer Weise spielen die Eigenschaften der Elektroden-Grenzschicht eine Rolle: das Gas muß in hinreichend großer Konzentration dort

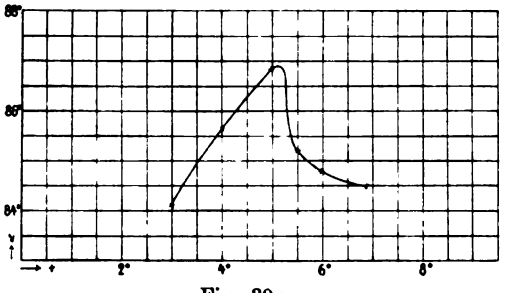


Fig. 39a.

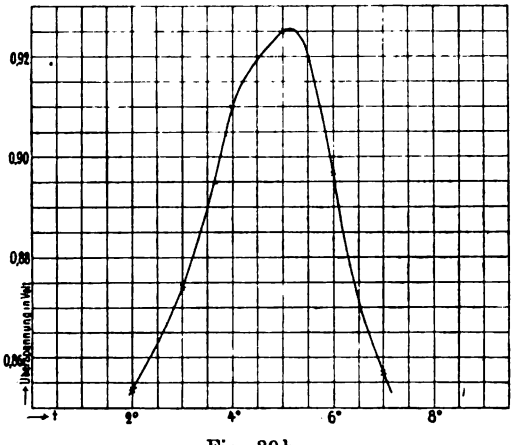


Fig. 39b.

angehäuft werden, damit das erste Bläschen entstehen kann. Wenn die elektrischen Kräfte dies allein besorgen müssen, und die Eigentümlichkeiten der Grenzschicht diese Anhäufung in keiner Weise begünstigen, so wird die Überspannung am größten sein. Wenn aber das Gas bei steigender Konzentration die Grenzflächenspannung an der Elektrode erniedrigt, es also adsorbiert wird, wenn ferner der Elektrolyt die Elektrode gut benetzt, so daß das Gas tatsächlich im stande ist, an die Grenzfläche Elektrode — Elektrolytlösung

Digitized by Google

zu gelangen, so wird die zur Bläschenbildung nötige Gaskonzentration eher erreicht werden: die Überspannung ist kleiner. Je kleiner die Grenzflächenspannung Elektrode — Elektrolyt, je besser die Benetzbarkeit der Elektrode, um so kleiner die Überspannung. Da der Randwinkel zwischen Gasblase und Elektrolytlösung der Grenzflächenspannung symbat ist (siehe S. 204), so müssen also auch Randwinkel und Überspannung einander parallel gehen.

Möller erzeugte eine Wasserstoffblase auf einer Quecksilberelektrode und bestimmte den Randwinkel α (siehe Fig. 38); er verfolgte dann die Änderung dieses Winkels mit der Temperatur und ferner die Änderung der Überspannung mit derselben. Die beiden Temperaturkurven liefen ausgesprochen parallel und zeigten ein Maximum bei $+5^0$. (Siehe Fig. 39a und b.)

Es könnte überraschen (siehe auch S. 177), daß man hier offenbar von einem definierten Randwinkel sprechen darf. Aber es ist zu bedenken, daß man in diesem Falle die denkbar günstigsten Bedingungen dafür hat, daß wirklich das Gas neben der Elektrolytlösung mit dem Quecksilber in innige Berührung gelangt: bildet es sich ja doch in molekularer Entfernung von der Quecksilberoberfläche an Stellen, die von der Elektrolytlösung überzogen sind. Sonst hat man bei allen Ausbreitungsversuchen die Schwierigkeit, daß entweder eine Gashaut vorhanden ist, die nicht von der zweiten Flüssigkeit verdrängt wird, oder daß eine Flüssigkeitshaut besteht, die dem Gas den Zutritt verwehrt (siehe S. 176).

Es ist im Einklang mit der von Möller entwickelten Theorie, daß eine fettartige Verunreinigung der Quecksilberoberfläche, die die Benetzbarkeit verringert, die Überspannung stark erhöht.

Kapillarelektrische Erscheinungen bei anderen Paaren flüssiger Phasen.

In den bisher betrachteten Fällen lagen insofern einfachere Bedingungen vor, als der in der einen Phase gelöste Stoff in der andern praktisch unlöslich war: nur die eine Phase war eine Lösung. Sonst hat man immer entweder zwei Flüssigkeiten, die stärker ineinander löslich sind, oder einen dritten Stoff, der sich zwischen beide Phasen verteilt; dadurch wird alles verwickelter.

Für die elektrischen Erscheinungen an den Grenzflächen je zweier Phasen kommen die gelösten Träger der elektrischen Ladungen, die Ionen im allgemeinsten Sinne, in Frage. Solange man es nur mit einem einzigen Medium zu tun hat, ist es grundsätzlich gleich-

Digitized by Google

gültig, was die Ionen für Stoffe sind (ob elektrisch geladene Spaltprodukte der gelösten Stoffe, ob Verbindungen dieser Spaltprodukte mit dem Lösungsmittel selbst oder dessen möglichen Spaltprodukten), denn bei den meisten reversiblen Prozessen in verdünnten Lösungen fallen die Bedingungsgleichungen, die so hinzukommen, fort. Das hört aber auf, wenn man Gleichgewichte an der Grenzfläche zweier verschiedener Medien betrachtet. Es müssen deshalb kurz deren dissoziierende Eigenschaften besprochen werden.

Nach den ausführlichen Untersuchungen der letzten Jahre[1]) ist sicher, daß die mannigfachsten Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff zum Entstehen von Trägern der elektrischen Ladungen in Lösungen führen können; es ist deshalb im allgemeinsten Fall durchaus daran festzuhalten, daß z. B. Silberion im Wasser ein völlig anderer Stoff ist als der Träger der positiven Ladungen in einer Lösung von Silbernitrat in Pyridin.

Es bestehen nun zweifellos Grenzfälle bei Medien von nicht allzu verschiedenem chemischen Charakter; hier können bei geeigneten gelösten Stoffen die Spaltprodukte in verschiedenen Lösungsmitteln so ähnlich sein, daß die möglichen chemischen Unterschiede vor den gemeinsamen elektrischen Eigentümlichkeiten zurücktreten. In diesen Fällen werden daher auch die elektrischen Eigenschaften des Mediums vor allem den Dissoziationsgrad bestimmen.

Dies gilt z. B. für die von Walden untersuchten Lösungen des Tetraäthylammoniumjodids in einer beträchtlichen Anzahl organischer Flüssigkeiten, die praktisch alle gut in Wasser löslich sind und dadurch anzeigen, daß sie einen nicht allzu verschiedenen chemischen Charakter haben. Hier ergab sich bekanntlich ein quantitativer Ausdruck für die von Nernst und Thomson ausgesprochene Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstanten eines Mediums und dem Dissoziationsgrad eines in ihm gelösten Stoffes: solche Lösungen in zwei verschiedenen Medien hatten gleichen Dissoziationsgrad, bei denen sich die dritten Wurzeln aus den Verdünnungen umgekehrt wie die Dielektrizitätskonstanten verhielten.

Malmström[2]) und Baur[3]) haben gezeigt, daß sich dieser Satz als notwendig ergibt, wenn die Ionen sich zwischen beiden

[1]) Vor allem Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **54**, 129 (1906).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 797 (1905).
[3]) Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 936 (1906); **12**, 725 (1906).

Digitized by Google

Phasen so verteilen, daß das Potential in beiden gleich ist, und wenn keine Doppelschicht an der Grenzfläche existiert.

Da das Gesetz nun wirklich häufig gilt, könnte man versucht sein zu folgern, daß an der Grenzfläche zweier flüssiger Phasen, in denen der gelöste Stoff dissoziiert ist, keine Doppelschicht existiert. Dies dürfte aber sicher nicht zutreffen. Einmal besteht das Gesetz nur für gewisse Medien; für wenig ineinander mischbare dürfte es schon versagen. Ferner begreift es nicht alle gelösten Stoffe; Baur weist bereits darauf hin, daß Säuren und Basen sich wesentlich anders verhalten als der „Normalelektrolyt" Tetraäthylammoniumjodid.

Man wird also häufig eine elektrische Doppelschicht an der Grenzfläche erwarten dürfen, und das Experiment spricht auch für ihr Bestehen, wie später ausgeführt werden wird. Die Verteilung der Ionen hängt in diesen Fällen nicht allein von den elektrischen Bedingungen ab, sondern auch von anderen Faktoren. Nernst, Luther u. a. haben die Theorie entwickelt, daß den Ionen als selbständigen Stoffen spezifische Teilungskoeffizienten zwischen zwei flüssigen Phasen zukommen. Eine endliche Trennung kann natürlich nicht eintreten, wohl aber wird dadurch, daß das eine Ion in dem einen Lösungsmittel sich anzureichern strebt, eine Potentialdifferenz an der Grenzfläche entstehen. Ist z. B. das Kation im Medium B löslicher als das Anion, so wird Medium B positiv gegen A geladen sein.

Es soll nicht darauf eingegangen werden, wie die genannten Forscher diese Anschauungen im einzelnen entwickelt haben. Einmal haben sie sich noch nicht hinreichend quantitativ prüfen lassen, dann sind sie etwas bedenklich, weil nach dem oben Gesagten die Ionen in verschiedenen Medien nicht eindeutig definiert sind, und schließlich kann die verschiedene Adsorption der Ionen eine größere Rolle an der Grenzfläche spielen, als ihre verschiedene Löslichkeit.

Man weiß experimentell von den Doppelschichten an den Grenzflächen zweier flüssiger Phasen sehr wenig. Einer direkten Messung sind sie nicht zugänglich; mittelbar könnte man sie dadurch bestimmen, daß man einmal die E. M. K. des Systems

Elektrode / Lösung im Medium A // Lösung im Medium B / Elektrode

mißt und von ihr die Summen der Einzelpotentialsprünge

Elektrode / Lösung im Medium A und
Elektrode / Lösung im Medium B

Digitized by Google

abzieht. Da man die letzteren nicht einwandfrei messen kann, ist die ganze Methode etwas bedenklich.

Luther[1]) hat derartige Versuche ausgeführt mit Wasser als dem einen, wässrigen Lösungen von Methyl- und Äthylalkohol als dem andern Medium[2]), und Zink-, Kadmium- und Kupfersulfat ($^1/_{10}$ und $^1/_{100}$ n.) als gelösten Stoffen; die Einzelpotentialsprünge bestimmte er aus den σ-ε-Kurven in den entsprechenden Lösungen. Es läßt sich aus seinen Messungen wohl mit Sicherheit folgern, daß die alkoholischen Lösungen der betreffenden Salze positiv gegen die wässerigen geladen sind. Versuche von Campetti[3]) stimmen hiermit überein.

Man könnte daran denken, die Potentialdifferenz an der Grenzfläche zweier flüssiger Phasen so zu messen, wie man sie an der Grenzfläche des Quecksilbers mißt. Die Doppelschicht wird hier wie dort die Grenzflächenspannung erniedrigen; eine im richtigen Sinne eingeschaltete äußere E. M. K. hebt die Doppelschicht auf und bedingt eine σ-ε-Kurve mit einem Maximum. Krouchkoll[4]) stellte ein Lippmannsches Kapillarelektrometer zusammen mit Äthyläther, der mit Urannitrat gesättigt war, statt des Quecksilbers und einer wässerigen, gesättigten Urannitratlösung. Tauchte der negative Pol einer Batterie von 15 Bunsenelementen (etwa 28 Volt) in den Äther, der positive in das Wasser, so wurde eine σ-ε-Kurve mit einem Maximum beobachtet. Ganz ähnlich verhält sich ein System CS_2-angesäuertes Wasser. Es würde daraus folgen, daß auch hier die nichtwässerige Lösung positiv gegen die wässerige geladen ist. Da Krouchkoll beim Umkehren der Stromrichtung die einmal zurückgelegte σ-ε-Kurve im entgegengesetzten Sinne durchlaufen konnte, so handelt es sich auch hier um umkehrbare Vorgänge.

Es muß aber bedacht werden, daß beim Durchgang eines Stromes durch die Grenzflächen zweier flüssigen Phasen noch andere Veränderungen der Grenzflächenspannung zu berücksichtigen sind. Sendet man einen Strom durch ein System

	A—B		B—A	
Elektrode +	Lösung 1 im Medium A	Lösung 1 im Medium B	Lösung 1 im Medium A	Elektrode —

[1]) Z. f. phys. Chem. **19**, 529 (1896).

[2]) Es handelt sich hier, wie man sieht, um miteinander mischbare Lösungsmittel; man findet also den Sinn der Doppelschicht, die auftreten würde, wenn beide Medien durch eine nur für die Ionen durchlässige Wand getrennt wären.

[3]) Atti R. Accad. d. Scienc. Tor. **29**, 40 (1893).

[4]) Ann. de chim. et de phys. (6) **17**, 129 (1889).

Digitized by Google

so treten, wie vor allem Nernst und Riesenfeld[1]) gezeigt haben, wegen der verschiedenen Beweglichkeiten der Ionen in den beiden Phasen Konzentrationsänderungen an den Grenzflächen A — B und B — A auf. Es sei

n_A die Überführungszahl des Kations im Medium A
n_B „ „ „ „ „ „ B und
$1-n_A$ bezw. $1-n_B$ der entsprechende Wert für das Anion.

Dann werden an die Grenzfläche A—B n_A Kationen zu-, n_B Kationen abgeführt; ist $n_A > n_B$, so bleibt in der Grenzfläche A—B ein Überschuß von $n_A - n_B$ Kationen. Da aber $1 - n_B$ Anion zu- und $1 - n_A$ Anion abgeführt wird, so bleibt auch ein Überschuß von $n_A - n_B$ Anionen, so daß eine Konzentrationsvermehrung an der Grenzfläche A—B herauskommt. Es ist in analoger Weise leicht einzusehen, daß an der Grenzfläche B—A die entsprechende Konzentrationsverminderung statthat. Ist $n_A < n_B$, so werden die beiden Grenzflächen vertauscht.

Nernst und Riesenfeld beobachteten solche Konzentrationsänderungen beim Durchgang eines Stromes an der Grenzfläche von Lösungen in Wasser und Phenol, und zwar war bei Lösungen von Kaliumbichromat, Ferrirhodanid, Nitrophenol $n^{\text{Kation}}_{\text{Wasser}} > n^{\text{Kation}}_{\text{Phenol}}$, bei KJ_3 u. a. $n^{\text{Kation}}_{\text{Wasser}} < n^{\text{Kation}}_{\text{Phenol}}$. Da diese Konzentrationsverschiebungen auch die Grenzflächenspannung ändern können, so vermag man aus der Bewegung eines Meniskus im Kapillarelektrometer mit anderen Flüssigkeiten als Quecksilber nicht ohne weiteres auf den Sinn der Doppelschicht zu schließen.

Kapillarelektrische Bewegungserscheinungen.

Das Vorhergehende ergänzend fügen sich eine Anzahl Erscheinungen an, die Christiansen[2]) vor allem bei der Elektrolyse einer Elektrolytlösung beobachtet hat, in der sich ein Quecksilbertropfen befand. Wurde ein Strom von 10 Milliampère durch eine KNO_3-Lösung gesandt, so wurde der ursprünglich runde Quecksilbertropfen eiförmig, und zwar befand sich das spitze Ende dem positiven Pol zu. Gleichzeitig bewegte sich der Tropfen nach dem negativen Pole hin. Bei einer Stromstärke von 20 Milliampère bildete sich in der Nähe des spitzen Endes ein ringförmiger Wulst, der mit steigender Stromstärke immer ausgeprägter wurde, bis bei

[1]) Drud. Ann. 8, 600, 609 u. 616 (1902).
[2]) Drud. Ann. 12, 1072 (1903).

Digitized by Google

Werten von über 33 Milliampère am spitzen Ende ein kleinerer Tropfen sich vom größeren trennte. Fig. 40 gibt ein Bild dieser Erscheinungen.

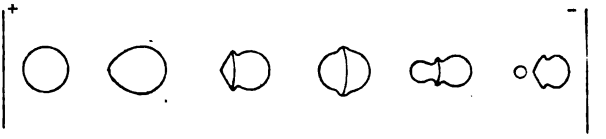


Fig. 40.

Sie lassen sich unschwer aus der Lippmann-Helmholtz-schen Theorie erklären. Der Tropfen ist in einer KNO_3-Lösung positiv geladen. Wo der positive Strom eintritt, wo also negativ aufgeladen wird, nimmt das σ des Quecksilbers zu, wo er austritt, nimmt es ab. Das größere σ äußert sich in einer stärkeren Krümmung, das kleinere in einer schwächeren; daher die eiförmige Gestalt. Nun ist aber ein Tropfen, an dessen Oberfläche verschiedene Spannungen herrschen, nicht im Gleichgewicht, das Quecksilber wird vielmehr an der Oberfläche von den Stellen geringerer Spannung zu denen größerer gezogen, es strömt also vom stumpfen Ende zum spitzen. Die starke Krümmung hier drückt es im Innern des Tropfens wieder nach dem stumpfen Ende zurück. Die Strömung an der Oberfläche, die sich durch Staubteilchen gut erkennen läßt, reißt die benachbarte Elektrolytschicht mit, und dementsprechend muß nach dem Satz von actio und reactio der Tropfen selbst sich im Gegensinn, d. h. zum negativen Pol hinbewegen.

Steigt nun die Stromstärke, so durchschreitet das σ am spitzen Ende den Maximalwert, d. h. das Potential wird dort negativ. Da nun zwischen diesem negativen Wert am spitzen Ende und dem positiven am stumpfen alle zwischenliegenden Werte des Potentials sich auf der dazwischen befindlichen Oberfläche ringförmig verteilen, so muß ein Ring mit dem Potential null vorhanden sein; dort hat das σ den maximalen Wert, die Oberfläche wird sich dort am stärksten krümmen, es entsteht ein Wulst. Dieser sucht den Tropfen in zwei zu zersprengen, ein Bestreben, das nur dadurch gemildert wird, daß sowohl vom stumpferen wie vom spitzeren Ende Quecksilber an der Oberfläche zum Wulst hinströmt.

Steigt die Stromstärke noch weiter, so wird das σ beim Wulst zwar nicht größer, sondern bleibt unverändert; aber da es an den beiden Enden jetzt noch viel kleiner ist, wird der Abfall des σ

Digitized by Google

auf dem Meridian viel steiler, der Wulst dadurch viel schärfer, kragenförmiger, bis schließlich die Trennung in zwei Tropfen erfolgt.

In Lösungen, in denen die Merkuroionkonzentration sehr gering ist (konzentriertere KCN-Lösung), lädt sich das Quecksilber negativ, die Bewegungsrichtung und die anderen Erscheinungen kehren sich daher um. Christiansen konnte bei einer Folge verschieden konzentrierter KCN-Lösungen diese Umladung feststellen, d. h. er beobachtete den absoluten Nullpunkt des Potentials. Leider sorgte er nicht für definierte Merkuroionkonzentrationen, so daß man seinen Versuchen nichts Quantitatives entnehmen kann.

Nach der physikalischen Seite hin hat er sie dagegen ziemlich quantitativ ausgestaltet. So bestimmte er einmal die Stromstärken, die nötig waren, um einen auf einer schiefen Ebene unter einer Elektrolytlösung ruhenden Quecksilbertropfen am Herunterrollen zu hindern.

Ferner stellte er Versuche an, in denen Quecksilbertropfen aus einem Kapillarrohr in eine Elektrolytlösung fielen, durch die ein Strom ging; es wurde die Ablenkung der Tropfen von der senkrechten Fallrichtung gemessen. Die Verhältnisse liegen im wesentlichen wie vorher, vorausgesetzt, daß die Aufladung der Tropfen hinreichend rasch erfolgt.

Die Versuche Christiansens stehen mit den früher erwähnten von Paschen[1]) durchaus im Einklang insofern, als man aus ihnen erkennt, daß die Aufladung wohl ziemlich schnell, aber nicht momentan erfolgt. Wäre das letztere der Fall, so müßten die Tropfen, da eine konstante Kraft auf sie einwirkt, einfach auf einer Geraden herabfallen, die zum Lot einen Winkel bildet. Tatsächlich beschreiben sie aber krumme Linien, indem sie zuerst wesentlich senkrecht fallen, um dann zunehmend stärker abgelenkt zu werden.

Ähnliche Bewegungen lassen sich natürlich auch an anderen Flüssigkeiten als Quecksilber beobachten. v. Lerch[2]) hat z. B. neuerdings solche an Benzoltropfen in wässerigen Elektrolytlösungen beschrieben. Die Verhältnisse werden hier wieder dadurch verwickelt, daß auch die Konzentrationsänderungen an den Ein- und Austrittsstellen des Stromes verschieden große Veränderungen des σ erzeugen können, wodurch, abgesehen von elektrischen Einflüssen,

[1]) loc. cit. S. 192.
[2]) loc. cit. S. 128.

Digitized by Google

eine Bewegung des Tropfens hervorgerufen werden kann. Diese muß, wie beim Quecksilber, in dem Sinne erfolgen, daß die Spitze mit der kleineren Spannung sich vorausbewegt.

Zu dieser Gruppe von Vorgängen gehören auch jene oft beschriebenen Bewegungen von Quecksilbertropfen, die z. B. unter einer Säurelösung einseitig mit etwas Kaliumbichromat in Berührung kommen[1]). Der Tropfen bewegt sich erst dem Kaliumbichromat zu, entfernt sich dann wieder und oszilliert unregelmäßig hin und her. Es rührt dies daher, daß das Quecksilber, wo es mit dem Chromat in Berührung kommt, oxydiert wird; dabei verringert sich seine Spannung; wie bei den oben erwähnten Versuchen von Christiansen bewegt sich der Tropfen in dem Sinne, daß die Oberfläche mit geringer Spannung vorn ist. Nun löst sich aber das gebildete Oxyd in der Säure auf, die angegriffenen Stellen der Oberfläche werden wieder metallisch, die Spannung groß und so kehrt sich der Bewegungssinn um.

Elektromotorische Kräfte an frischen Grenzflächen.

In diesem Zusammenhange verdienen einige Erscheinungen näher beschrieben zu werden, die neuerdings von Chanoz[2]) untersucht wurden und die mit Entschiedenheit darauf hinweisen, daß man nicht nur statische, sondern auch dynamische elektrische Veränderungen an Grenzflächen zu berücksichtigen hat.

Chanoz stellte eine symmetrische Kette folgender Art zusammen:

	A—B		B—A	
Umkehrbare Elektrode Zn in $ZnSO_4$	wässerige Lösung A	wässerige Lösung B	wässerige Lösung A	Umkehrbare Elektrode Zn in $ZnSO_4$

die Symmetrie war nur dadurch gestört. daß die Grenzfläche B—A eine gewöhnliche stetige war, wie man sie durch Überschichten zweier Lösungen ohne besondere Vorsichtsmaßregeln erhält, deren Potentialsprung sich nach der bekannten Nernstschen Formel für Flüssigkeitsketten

$$\varepsilon = \frac{u - v}{u + v} RT \ln \frac{c_1}{c_2}$$

— hier ist u die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations, v die des Anions, c_1 und c_2 die Konzentration der beiden Lösungen, wobei der

[1]) Siehe z. B. Bernstein, Pflüg. Arch. 80, 628 (1900); ferner auch Quincke, Wied. Ann. 85, 580 (1888).

[2]) Annal. d. l'Univers. de Lyon, Heft 18 (1906).

Digitized by Google

gelöste Stoff der gleiche binäre Elektrolyt sein muß — berechnen läßt, während die Grenzfläche A—B möglichst unstetig war; dies wurde meist dadurch erreicht, daß Lösung A in Lösung B in einem Strahle einfloß.

Zunächst sei der Fall betrachtet, daß Lösung B reines Wasser, Lösung A die eines reinen Elektrolyten ist, d. h. sie soll nicht mehr als zwei Ionen enthalten. Dann war die E. M. K. der Kette gleich null, ein Zeichen, daß sich die Ionenverteilung, die sich an der stetigen Grenzfläche ausbildet und den gewöhnlichen Flüssigkeitskettenpotentialsprung bedingt, zu rasch einstellt, um einen Unterschied zwischen stetiger und unstetiger Grenzfläche zu gestatten.

Enthält aber Lösung A mehr als zwei Ionen, so traten sehr merkliche E. M. K. auf.

Bei drei Ionen sind zwei Fälle zu unterscheiden: entweder ist das Anion gemeinsam, oder das Kation. Der Sinn der E. M. K. war nun so, als ob das nicht gemeinsame, schneller wandernde Ion merklich stärker an der unstetigen Grenzfläche vordringt als an der stetigen. Besonders deutlich traten deshalb das $H^{\cdot}$- und OH'-Ion hervor. Enthielt z. B. Lösung A außer einem Neutralsalz, etwa KCl, etwas HCl, so war die E. M. K. der Kette so, als ob die unstetige Grenzfläche negativ gegen die stetige geladen sei; dies ist offenbar dann der Fall, wenn sich Lösung B an der unstetigen Grenzfläche durch entschiedenes Vordringen des $H^{\cdot}$-Ions stärker positiv gegen Lösung A lädt als an der stetigen Grenzfläche.

Das Umgekehrte muß natürlich dann geschehen, wenn die KCl-Lösung etwas KOH enthält. Die unstetige Grenzfläche ist dann positiv gegen die stetige. Je größer der Unterschied der Beweglichkeiten des nicht gemeinsamen Ions ist, um so größer sind die E. M. K.; so geben die höherwertigen Kationen neben $H^{\cdot}$-Ion größere Werte als etwa Kalium; Chanoz erhielt z. B. bei

1 mol. KCl + 0,1 mol. HCl — 85 Millivolt,
0,5 mol. $CaCl_2$ + 0,1 mol. HCl — 155 „ ,
0,5 mol. $ZnCl_2$ + 0,1 mol. HCl — 170 „ .

Aber auch kleinere Unterschiede in den Beweglichkeiten sind noch erkennbar; so gab

1 mol. NaCl + 0,1 mol. KCl — 5 Millivolt,
0,5 mol. $CaCl_2$ + 0,1 mol. KCl — 28 „ ,
0,5 mol. $ZnCl_2$ + 0,1 mol. KCl — 40 „ .

Sind aber die Beweglichkeiten praktisch gleich, so ist die E. M. K. gleich null; so z. B. bei KCl + KJ.

Digitized by Google

Eigentümlich ist auch die Konzentrationsfunktion: kleine Zusätze eines schnell wandernden, nicht gemeinsamen Ions geben schon sehr große Werte der E. M. K., die rasch bei wachsendem Zusatz ein Maximum erreicht, um stark zu sinken, sobald die Konzentration des „Zusatzes" der des andern Salzes gleichkommt oder sie übertrifft. Die nachfolgenden Versuche geben ein Bild hiervon:

0,5 mol. $CaCl_2$ + $\frac{1}{\infty}$ mol. HCl — 2 Millivolt,
„ „ „ + 0,0002 mol. HCl — 21 „
„ „ „ + 0,001 mol. HCl — 75 „
„ „ „ + 0,01 mol. HCl — 140 „
„ „ „ + 0,1 mol. HCl — 155 „

Vertauschen jetzt $CaCl_2$ und HCl ihre Rollen, so ergibt sich

1 mol. HCl + 0,025 mol. $CaCl_2$ — 10 Millivolt,
„ „ „ + 0,25 mol. $CaCl_2$ — 20 „
„ „ „ + 0,5 mol. $CaCl_2$ — 65 „ .

Es verraten sich demgemäß schon geringe Mengen eines rasch wandernden Ions, und Chanoz konnte mit Erfolg schließen, daß Präparate verunreinigt oder daß sie merkbar hydrolysiert waren ($FeCl_3$, Aluminiumsulfat, sogar $CuSO_4$), wenn sie auch ohne Zusatz eines andern Elektrolyten eine solche E. M. K. gaben.

Man gewinnt also folgendes Bild der Erscheinung: sind mehr als zwei Ionen in der Lösung A, so stellt sich nicht gleich dasselbe Gleichgewicht an der unstetigen Fläche ein wie an der stetigen, vielmehr werden die schnell wandernden Ionen an der frischen Grenzfläche angereichert. Diese Wirkung ist besonders deutlich, wenn der Flüssigkeitspotentialsprung in einer Elektrolytlösung mit Ionen von wenig verschiedenen Beweglichkeiten erzeugt und der Elektrolyt mit dem rasch wandernden Ion in kleinen Mengen zugesetzt wird. Ist umgekehrt der letztere Elektrolyt in der größeren Konzentration vorhanden und der Flüssigkeitspotentialsprung an sich schon groß, so verwischt sich der Einfluß eines weiteren vorhandenen Ions.

Chanoz hat auch Versuche angestellt, bei denen Lösung B nicht aus reinem Wasser, sondern aus einer anderen Elektrolytlösung bestand. Die Wirkungen sind im allgemeinen viel kleiner und sehen zunächst ziemlich verwickelt aus. Aber der Satz: bei kleinen Konzentrationen eines rasch wandernden Ions dringt dies an der unstetigen Grenzfläche besonders entschieden vor, gestattet die beobachteten Vorgänge weitgehend zu entwirren.

Es ist kaum zu bezweifeln, daß ähnliche Erscheinungen an den Grenzflächen zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten auftreten. Daher wird man bei der Tropfelektrode auf ähnliche Einflüsse achten

Digitized by Google

müssen und die S. 203 kurz gestreiften Anomalien, die Kužera bei einer σ-ε-Kurve fand, die nach einer mehr dynamischen Methode aufgenommen worden war, dürften hiermit in Zusammenhang zu bringen sein; denn es scheint dabei auf eine Störung des ansteigenden Astes durch die Gegenwart des OH'-ions anzukommen.

Die elektrolytische Bildung von Metallblättern auf Flüssigkeitsoberflächen.

Mylius und Fromm[1]) haben zuerst eine elektrolytische Erscheinung untersucht, in der kapillarchemische Einflüsse eine Rolle, wenn auch nicht die wichtigste, spielen. Läßt man die Kathode als Spitze oder kleine Scheibe gerade in die Oberfläche einer konzentrierten Metallsalzlösung (Lösung von Zinksulfat, ammoniakalische Lösung von Kupfersulfat, von Silbernitrat u. a. m.) tauchen, während die Anode als Platte am Boden der Spitze gegenüber liegt, so beobachtet man meist, daß sich das ausgeschiedene Metall nicht von der Spitze aus senkrecht nach unten abscheidet, sondern es breitet sich als sehr feines, glänzendes Blatt an der Oberfläche aus. Bei Zinklösungen, für die neuerdings Nowikow[2]) die Ergebnisse von Mylius und Fromm bestätigt und erweitert hat, wurden folgende Umstände als maßgebend gefunden: die Atmosphäre muß sauerstoffhaltig sein, in einer Atmosphäre von Stickstoff, Wasserstoff, im Vakuum bildet sich kein Blatt. Die Oberfläche der Lösung muß mit einer Haut einer zweiten Flüssigkeit bedeckt sein, die sich auf Wasser ausbreitet, also mit einer Schicht von Fett, Ölsäure, Terpentinöl u. a. m. Reinigt man die Oberfläche nach einer der auf S. 81 erwähnten Methoden, so entsteht kein Blatt. Die zur Bildung desselben nötige Schicht kann sehr dünn sein; Nowikow fand, daß bei Ölsäure, Nonylsäure u. a. solche von einer Dicke von 0,6 $\mu\mu$ genügen, um die Blattbildung eintreten zu lassen, während sie unterhalb dieses Wertes ausblieb. Es entspräche dies nach S. 278 der Dicke, in der die betreffenden Stoffe überhaupt sich als solche bemerkbar machen.

Wieso die Anwesenheit von Sauerstoff und von einer Oberflächenschicht zu gleicher Zeit vonnöten sind, wird aus folgendem klar: das Blatt besteht nicht aus reinem Zink, sondern zum Teil aus Zinkschwamm, d. h. es ist oxydhaltig und von mehr amorphem Charakter. Dies lehrt nicht nur das Aussehen, sondern auch der Umstand, daß beim Umkehren des Stromes das Metall sich nicht wieder völlig

[1]) Wied. Ann. **51**, 593 (1894).

[2]) Noch unveröffentlichte Versuche.

Digitized by Google

löst, sondern ein Gerüst von Oxyd übrig bleibt. Nun hat aber der amorphe Schwamm, wie wohl alle amorphen Stoffe, eine Grenzflächenspannung, die veränderlicher ist als die des kristallinischen Zinks; die ölige Flüssigkeit wird an seiner Grenzfläche daher besser adsorbiert und umhüllt ihn. Er bleibt deshalb — wie eine fettige Nähnadel — an der Oberfläche schwimmen, d. h. er verhält sich wie die Pulver bei den Benetzungsversuchen S. 175. Das weitere Metall wird sich dort abscheiden, wo der Widerstand am geringsten ist: nicht an der von der schlechtleitenden öligen Flüssigkeit umhüllten Unterseite des Schwammes, sondern an den vorderen Spitzen, die eben wegen ihrer geometrischen Form nicht umhüllt sind; daher das Weiterwachsen an der Oberfläche.

Die Erscheinung wird nun dadurch noch besonders interessant und verwickelt, daß die Bildung von Zinkschwamm aus Zink und Sauerstoff stark von katalytischen Einflüssen abhängt, so daß die eigentümlichste Seite des Phänomens in das Gebiet der Reaktionskinetik fällt.

Kapillarelektrische Erscheinungen an der Grenzfläche fest-flüssig.

Allgemeines.

Bei der Grenzfläche fest-flüssig ist man etwas in Verlegenheit, welche Vorgänge man als „kapillarelektrisch" ansprechen soll; denn man hat ja keinen bequemen, gangbaren Weg, das σ (fest-flüssig) zu messen, und nur unsichere Methoden, es zu verändern. Beim Vergrößern einer festen Fläche geht aber fraglos etwas Ähnliches vor sich wie beim Vergrößern einer flüssigen Oberfläche, und man wird die elektrischen Änderungen beim Dehnen von Drähten u. dergl. als kapillarelektrische Erscheinungen ansehen. Wie weit man es aber bei der Elektroendosmose, den Strömungsströmen u. dergl. mit einer Änderung der Grenzflächenspannung zu tun hat, ist nicht ohne weiteres klar. Da aber hierbei aller Wahrscheinlichkeit nach die elektrische Doppelschicht an der Grenzfläche durch Adsorption gelöster Stoffe geändert wird, und da diese Vorgänge bei den kolloiden Lösungen eine wichtige Rolle spielen, so müssen sie hier ausführlich behandelt werden.

Der Randwinkel an Metallen und sein kapillarelektrisches Verhalten.

Nach den Entwicklungen auf S. 204 ist der Randwinkel eine Größe, die der Grenzflächenspannung symbat geht, und es ist immer nur die Frage, ob er sich hinreichend sicher physikalisch definieren

Digitized by Google

läßt. Unter geeigneten Versuchsbedingungen gelang es Möller[1]), für einige Metalle bestimmte Werte des Randwinkels zu erhalten. Er hat dann an Nickel, Kupfer und Silber die gleichen Experimente ausgeführt, wie sie S. 203—204 für Quecksilber erwähnt wurden, erhielt auch hier eine Randwinkel-Polarisationskurve mit einem Maximum an der Stelle, die dem Helmholtzschen Nullpunkt entspricht. Die nachfolgende Tabelle enthält die Potentialwerte, die das Metall in 0,1-normaler Schwefelsäure beim Maximum des Randwinkels hat, verglichen mit dem Potential der Zehntelkalomelelektrode, deren Wert nach Palmaer (siehe S. 195) etwa — 0,57 ist.

Tabelle 53.

Metall	Potentialwert für das Maximum des Randwinkels[2])
Quecksilber	— 0,76
Nickel	— 0,76
Kupfer	— 0,77
Kupfer (gefettet)	— 0,76
Silber	— 0,76

Dies dürfte wohl als schwerwiegende Bestätigung des Helmholtzschen Nullpunktes gelten.

Auch den Parallelismus der Überspannungs-Temperaturkurven und der Randwinkel-Temperaturkurven (siehe S. 208) fand Möller bei Kupfer und Silber wieder: die Überlegungen (S. 206—208) setzen ja nichts über die Formart des Metalles voraus.

Noch eine weitere Folgerung der kapillarelektrischen Theorie der Überspannung konnte Möller bestätigen: untersucht man die Überspannung desselben Gases in demselben Elektrolyten bei verschiedenen Metallen, so sollte sie nur noch von dem Randwinkel abhängen; denn der Einfluß, den die Oberflächenspannung Elektrolyt—Gas ausübt (siehe S. 207), ist bei allen Metallen der gleiche, während sich der kapillare Einfluß der Elektrode durch den Randwinkel ausdrücken läßt: er ist nach der Gleichung auf S. 204 eine Funktion der Spannung Metall—Gas und Metall—Elektrolyt. Hängt also die Überspannung eindeutig von den kapillarchemischen Eigenschaften der

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 65, 248 (1908).

[2]) Die Werte von Möller sind gegen die Wasserstoffelektrode in 0,1 norm. H_2SO_4 angegeben, deren Wert gegen die Kalomelelektrode als Nullpunkt gleich — 0,38 angenommen wurde. Sie weichen stark von dem Palmaerschen Wert ab und liegen dem von Amelung (Method. z. Bestimm. d. Potentialdiff. Metall-Elektrolyt, Dissert. Götting. 1902) gefundenen Wert von — 0,72 nahe. Es ist aber zu bedenken, daß sie nur halbquantitativ sind.

Digitized by Google

Metalloberfläche ab, so sollten sich die Überspannungs- und Randwinkelwerte für verschiedene Metalle in eine glatte Kurve einordnen lassen; diese Folgerung bestätigte sich für Silber, Quecksilber, Kupfer, Nickel, Blei, Eisen und Platin, mochte die Oberfläche rein oder fettig sein.

Elektromotorische Wirkungen durch Dehnen und Zusammenziehen fester Grenzflächen und ihr Kehrbild.

Beim Dehnen einer festen Grenzfläche wird frische Grenzfläche erzeugt, die in einer Phase variabler Konzentration jedenfalls eine größere dynamische Grenzflächenspannung haben wird wie eine alte. Handelt es sich um eine Metallfläche unter einer Lösung, an der wie beim Quecksilber eine Doppelschicht anzunehmen ist, so wird beim Dehnen derselben ein Beladen der frischen Grenzfläche stattfinden müssen, und somit ein Strom von der gedehnten Elektrode zu einer ungedehnten fließen, dessen Sinn vom Sinn der natürlichen Doppelschicht abhängt. Polarisiert man die gedehnte Elektrode durch geeignete, angelegte äußere Potentialdifferenzen, so wird bei einer bestimmten kein Strom beim Dehnen fließen, nämlich dann, wenn die natürliche Doppelschicht durch die angelegte Potentialdifferenz aufgehoben ist. Bei noch größerer, gleichsinniger, äußerer Potentialdifferenz muß sich das Vorzeichen des Dehnungsstromes umkehren. Kurz, es wird alles so liegen wie bei den Versuchen von Pellat (S. 203).

Das Wenige, was man von derartigen Vorgängen weiß, stammt vor allem von Versuchen von Krouchkoll[1]) her und entspricht ganz dem, was eben beschrieben wurde. Seine Versuchsanordnung ist aus Fig. 41 leicht zu erkennen: ein wagrecht gespannter Draht

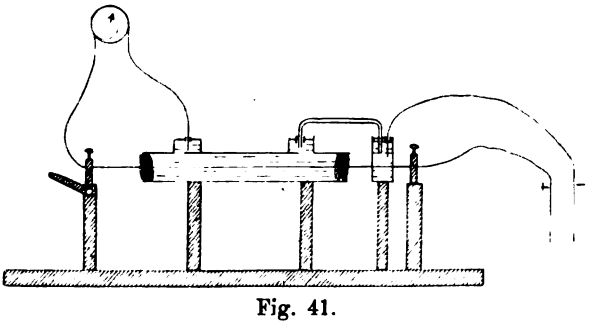


Fig. 41.

wurde vermittelst Drehens einer Trommel gedehnt; der polarisierende Strom wird durch den Draht und durch eine unpolarisierbare Elek-

[1]) loc. cit. S. 211.

Digitized by Google

trode zugeführt. Den Dehnungsstrom mißt man gegen eine andere Bezugselektrode. Krouchkoll fand bei den von ihm untersuchten Metalldrähten (Ag, Cu, Pb) eine äußere E. M. K., bei der kein Dehnungsstrom auftrat bezw. bei der er das Zeichen wechselte. Leider sorgte er nicht dafür, daß die den Metalldraht umspülende Lösung eine definierte Ionenkonzentration hatte, ebensowenig war wahrscheinlich die Natur der Grenzfläche hinreichend gekennzeichnet, so daß seine quantitativen Ergebnisse nicht angeführt werden können. Immerhin ist es bemerkenswert, daß die von ihm in dieser Weise bestimmten Summen der Einzelpotentialsprünge Metall-Lösung recht befriedigend mit der unter möglichst ähnlichen Versuchsbedingungen gemessenen Gesamt-E. M. K. übereinstimmten; hierbei ist noch zu bemerken, daß auch einige Ketten mit Quecksilberelektroden gemessen wurden, deren auf Grund der Helmholtzschen Theorie bestimmter Einzelpotentialsprung gut mit den anderen im Einklang stand.

Als Kehrbild zu diesen Versuchen, bei denen umgekehrt durch eine äußere E. M. K. das Dehnen bezw. Zusammenziehen einer Elektrode hervorgerufen wird, erwähnt Krouchkoll ein Experiment von Gouy. Dieser tauchte ein dünnes, einseitig mit einer isolierenden Schicht überzogenes, zu einer Spirale gerolltes Goldblatt in eine Elektrolytlösung und polarisierte es gegen eine zweite Elektrode. Bei positiver Beladung streckte sich das Blatt, bei negativer rollte es sich noch stärker zusammen: ein Zeichen, daß das Gold positiv gegen die Lösung geladen war.

Es ist kaum zu bezweifeln, daß man Einzelpotentialsprünge Metall-Lösung würde bestimmen können, falls man all diese Versuche in der Weise ausführte, daß man entweder bei definierter Ionenkonzentration von außen polarisierte oder den Sinn der Doppelschicht durch abgestufte Ionenkonzentrationen variierte.

Allgemeines über die Elektroendosmose, Kataphorese und verwandte Vorgänge.

Diese Gruppe von Erscheinungen, die man zweckgemäß als elektrokinetische bezeichnen kann, ist bekanntlich dadurch gekennzeichnet, daß man durch äußere E. M. K. die Verschiebung einer Flüssigkeit gegen eine feste Grenzfläche (oder das Umgekehrte) hervorruft bezw. durch Verschiebung einer Flüssigkeit gegen eine feste Grenzfläche (oder wieder das Umgekehrte) eine E. M. K. erzeugt. Das nachfolgende Schema gibt einen Überblick über die möglichen Vorgänge dieser Art:

Digitized by Google

A. Eine von außen angelegte E. M. K. erzeugt eine Bewegnng:
   I. der Flüssigkeit gegen eine feste Grenzfläche: Elektroendosmose[1]),
   II. fester Teilchen gegen die Flüssigkeit: Kataphorese.

B. Eine von außen hervorgerufene Bewegung erzeugt eine E. M. K.:
   I. die Flüssigkeit wird gegen die feste Grenzfläche bewegt: Strömungsströme,
   II. der feste Körper wird gegen die Flüssigkeit bewegt: Erschütterungsströme, Ströme durch fallende Teilchen u. a. m.

Man könnte versucht sein, diese Vorgänge den in den vorangehenden Abschnitten beschriebenen ohne weiteres gleichzusetzen; so könnte man bei der Verschiebung einer Flüssigkeit an einer festen Grenzfläche annehmen, daß hierbei frische Grenzfläche erzeugt wird, man es also mit ähnlichen Versuchen zu tun hat, wie sie Krouchkoll anstellte; oder man könnte die Bewegung fester Teilchen im Stromfeld mit den Bewegungen von Quecksilbertropfen (S. 212) identifizieren. Es wird sich zeigen, daß solche Annahmen kaum gerechtfertigt sind: es treten andere Umstände als besonders maßgebend hervor.

Ganz unabhängig von den besonderen chemischen Eigentümlichkeiten dieser Vorgänge lassen sich ihre physikalischen Gesetzmäßigkeiten darstellen, wie vor allem Helmholtz gelehrt hat. Diese mögen daher zunächst beschrieben werden.

Die physikalischen Gesetzmäßigkeiten, die die elektrokinetischen Vorgänge beherrschen.

Am einfachsten läßt sich die Elektroendosmose übersehen. Die Versuchsanordnung erkennt man aus Fig. 42: D ist ein System von kapillaren Röhren oder ein Diaphragma aus einem festen Pulver, während das Gefäß K in der angedeuteten Weise mit einer Flüssigkeit gefüllt ist; legt man an die Elektroden eine E. M. K. in einem bestimmten Sinne an, so beginnt die Flüssigkeit in dem Kapillarrohr R zu steigen. Sobald eine bestimmte Flüssigkeitshöhe erreicht ist, stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, der von den elektrischen Bedingungen des Systems abhängt. Bringt man statt des senkrechten

[1]) Es empfiehlt sich wohl, die beiden Bezeichnungen Elektroendosmose und Kataphorese in diesem getrennten Sinne zu benutzen und sie nicht, wie es bisher oft geschah, als gleichbedeutend anzusehen.

Digitized by Google

Kapillarrohrs ein seitlich verlaufendes Rohr, so fängt bei Stromschluß die Flüssigkeit an auszutropfen; je nach den elektrischen Bedingungen wird eine bestimmte Flüssigkeitsmenge in einer gegebenen Zeit übergeführt.

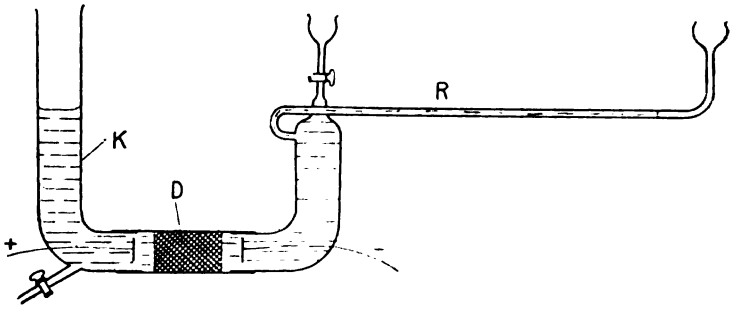


Fig. 42.

Diese Vorgänge wurden schon von Reuß[1]) beobachtet; Wiedemann[2]) und Quincke[3]) untersuchten sie zuerst ausführlicher, Helmholtz[4]) deutete sie quantitativ. Seine Theorie wurde später von Lamb[5]), Smoluchowski[6]), Perrin[7]) abgeändert, ohne daß sich das Endergebnis wesentlich verschob. Die nachfolgende Ableitung schließt sich der von Perrin entwickelten an.

Es soll der Fall betrachtet werden, daß eine kreiszylindrische Kapillare vom Radius r aus einem isolierenden Stoff zwischen den Elektroden eingeschaltet ist, und daß sich der stationäre Zustand eingestellt hat, bei dem in der Zeiteinheit das Volum v der Flüssigkeit vom Strome transportiert wird. Man kann sich die Einrichtung so vorstellen, daß keine Verschiedenheiten des hydrostatischen Druckes auf beiden Seiten vorliegen. Die Bewegung der Flüssigkeit denkt man sich folgendermaßen hervorgerufen: die die Flüssigkeit berührende Innenwand der Kapillare ist mit einer elektrischen Doppelschicht belegt, deren einer Teil, der in der Flüssigkeit liegt, beweglich ist, während der andere fest mit der Wand oder mit einer an der Wand haftenden Flüssigkeitsschicht verbunden ist; die

---

[1]) Siehe die ältere Literatur, z. B. bei Wiedemann, Elektrizität I, 993 (1893).
[2]) Pogg. Ann. **87**, 321 (1852).
[3]) Pogg. Ann. **113**, 513 (1861).
[4]) Ges. Abhandl. I, 855.
[5]) Phil. Mag. (5), **25**, 52 (1888).
[6]) Bull. de l'Acad. d. Scienc. de Cracovie 1903, S. 182.
[7]) Journ. de chim. phys. **2**, 601 (1904).

Digitized by Google

äußere E. M. K. soll nun nicht bloß eine geringe Verschiebung der beweglichen Schicht gegen die feste erzeugen, sie soll vielmehr auch eine absolute Bewegung derselben hervorrufen, so daß sie also je nach ihrem Vorzeichen zum positiven oder negativen Pol wandert. Wie dies zustande kommen kann, wird erst später erörtert werden.

Für den stationären Zustand, den man erreicht, ist der Mechanismus des „Zerreißens der Doppelschicht" gleichgültig; diese ist zerrissen, die Flüssigkeit in Bewegung, und die äußere elektrische Kraft dient nur dazu, die Reibung zu überwinden und so die konstante Geschwindigkeit zu erhalten. Es fragt sich, wie groß sind diese beiden einander gleich zu setzenden Größen.

Was die Kraft der Reibung betrifft, so ist sie dem Koeffizienten der inneren Reibung der Flüssigkeit, der reibenden Fläche und dem Geschwindigkeitsgefälle proportional. Nimmt man an, daß der feste Teil der Doppelschicht nicht in der festen Wand selbst liegt sondern in einer an ihr haftenden Flüssigkeitshaut, so reibt sich Flüssigkeit an Flüssigkeit, und es ist einfach der Koeffizient der inneren Reibung η einzusetzen. Als reibende Fläche kann man zunächst die Flächeneinheit ansehen. Was das Geschwindigkeitsgefälle betrifft, so muß man bedenken, daß man die mittlere Geschwindigkeit u kennt: sie entspricht der Länge des Flüssigkeitsfadens, der in der Zeiteinheit aus der Kapillaren tritt, und dessen Volum ja v ist; es ist also

$$\pi r^2 u = v. \qquad (1)$$

Diese mittlere Geschwindigkeit wird im ganzen Innern des Rohres vorhanden sein, denn dort, wo die elektrische Kraft angreift und die Reibung überwindet, d. h. im Abstand δ der beweglichen Seite der Doppelschicht von der Wand, bewegt sich die Flüssigkeit schon mit der Geschwindigkeit u, und die übrige Flüssigkeit im Innern des Rohres wird nur mitgenommen. Das Geschwindigkeitsgefälle $\frac{du}{d\varrho}$ (ϱ senkrechter Abstand zur Wand) liegt also zwischen den beiden Seiten der Doppelschicht; es kann $\frac{du}{d\varrho} = \frac{u}{\delta}$ gesetzt werden, denn die bewegliche Seite der Doppelschicht hat die Geschwindigkeit u, die ruhende 0, und δ ist eine kleine Strecke. Die Kraft der Reibung für die Flächeneinheit ist demgemäß, wenn man noch $u = \frac{v}{\pi r^2}$ setzt,

$$\frac{\eta \cdot v}{\pi \cdot r^2 \cdot \delta}.$$

Digitized by Google

Die auf die Flächeneinheit der beweglichen Seite der Doppelschicht wirkende elektrische Kraft ist gleich der Ladung dieser Flächeneinheit e mal dem durch die äußere E. M. K. E hervor gerufenen Potentialgefälle H. Es ist also

$$e \cdot H = \frac{\eta \cdot v}{\pi \cdot r^2 \cdot \delta}. \qquad (2)$$

Betrachtet man die Doppelschicht als einen Kondensator vom Potential ε in einem Medium von der Dielektrizitätskonstante D, so ist nach einem bekannten Satz

$$\varepsilon = \frac{4 \cdot \pi \cdot \delta \cdot e}{D}.$$

Dies in (2) eingesetzt, ergibt für das durchtretende Flüssigkeitsvolum

$$v = \frac{\pi r^2 \cdot \varepsilon \cdot H D}{4 \pi \eta} = \frac{r^2 \cdot \varepsilon \cdot E \cdot D}{4 \eta l}, \qquad (3)$$

wobei l den Abstand der äußeren Elektroden bedeutet.

Hat man statt einer einzelnen Kapillaren ein Bündel derselben vom Querschnitt q oder ein Diaphragma, das als solches Kapillarenbündel angesehen werden kann, so ist für πr^2 q zu setzen, und es ergibt sich

$$v = \frac{q \cdot \varepsilon \cdot H \cdot D}{4 \pi \eta} = \frac{q \cdot \varepsilon \cdot E \cdot D}{4 \pi \cdot \eta l}. \qquad (4)$$

Die elektroendosmotisch transportierte Flüssigkeitsmenge ist dem Querschnitt, dem Potentialsprung der Doppelschicht, dem äußeren Potentialgefälle und der Dielektrizitätskonstanten direkt, der inneren Reibung der Flüssigkeit umgekehrt proportional.

Ersetzt man E durch die Stromstärke i mal dem Widerstand w und letzteren durch den Quotienten aus der Länge l in das Produkt der spezifischen Leitfähigkeit λ und dem Querschnitt q, so wird

$$v = \frac{\varepsilon \cdot i \cdot D}{4 \pi \cdot \eta \cdot \lambda}. \qquad (5)$$

Hält man also die Stromstärke konstant, so ist die transportierte Flüssigkeitsmenge unabhängig vom Querschnitt und von der Länge der Kapillaren.

Wenn man die Flüssigkeit nicht ausfließen läßt, sondern schließlich der elektrischen Kraft durch einen hydrostatischen Gegendruck das Gegengewicht hält, so muß letzterer so groß sein, daß er das elektrisch übergeführte Volum der Flüssigkeit v im entgegengesetzten Sinne bewegt.

Digitized by Google

Gilt für die Kapillare bezw. das Diaphragma das Poiseuillesche Gesetz, so ist der hydrostatische Druck für eine einzelne Kapillarröhre durch die Gleichung

$$v = \frac{\pi \cdot P \cdot r^4}{8 \eta l}$$

bedingt, wo P der hydrostatische Druck ist. Im Gleichgewicht ist also (unter Berücksichtigung von Gleichung 3)

$$\frac{\pi P r^4}{8 \eta l} = \frac{\pi r^2 \cdot \varepsilon \cdot E \cdot D}{4 \pi \eta \cdot l}, \text{ also}$$

$$P = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot E \cdot D}{\pi \cdot r^2}. \qquad (6)$$

Bei gegebenem Röhrenradius und Wandmaterial ist die Höhe, zu der die Flüssigkeit gehoben wird, der äußeren E. M. K. proportional; bei wechselndem Röhrenradius ist die Steighöhe dem Quadrate desselben umgekehrt proportional.

Um einen Begriff davon zu geben, wie weit diese Gesetze gelten, seien einige Versuche von Quincke[1]) und von Tereschin[2]) mitgeteilt, die mit einem Apparat, wie er in Fig. 42 dargestellt ist, ausgeführt wurden; das Diaphragma bestand aus einer einzigen Glaskapillaren. Die zum Teil geringen Verschiebungen der Flüssigkeit wurden an einer feinen Teilung mit einem Mikroskop abgelesen, in dessen Okular sich ein Glasmikrometer befand. Die Temperatur war die des Zimmers.

Gilt Gleichung 6, so muß ε, das Potential des Glases gegen die Flüssigkeit — destilliertes Wasser —, konstant sein; es ist also

$$\varepsilon = \frac{\pi \cdot r^2 \cdot P}{2 E \cdot D} = \text{konst.}$$

Die Steighöhe der Flüssigkeit in der Kapillaren ist gleich der abgelesenen Verschiebung Δh mal dem Sinus des Neigungswinkels gegen die Horizontale φ. P im absoluten Maß ist gleich der Steighöhe multipliziert mit der Dichte ϱ (gleich 1) und der Beschleunigung durch die Schwere ($g = 981$). Es ist also

$$\varepsilon = \frac{\pi \cdot r^2 \cdot \Delta h \cdot \sin \varphi \cdot \varrho \cdot g}{2 E \cdot D}.$$

Bei der Berechnung der nachfolgenden Tabelle beachte man, daß alles im absoluten Maße zu berechnen ist; da 1 Volt $= \frac{1}{3} 10^{-2} \frac{\sqrt{cm \cdot g}}{sec}$

[1]) loc. cit. S. 224.

[2]) Wied. Ann. **32**, 333 (1887).

Digitized by Google

so muß man zunächst mit 300 multiplizieren, um ε im absoluten Maße, und nochmal mit 300, um es in Volt zu erhalten.

Die ersten drei und die letzten fünf Versuche der Tabelle sind streng vergleichbar, da es sich um dieselbe Kapillare bezw. dieselbe Glassorte handelt. Auf den absoluten Wert von ε darf man kein zu großes Gewicht legen; er ist seiner Größe nach nicht gerade unwahrscheinlich; aber andere Ansätze (z. B. der von Lamb[1]), der vor allem eine Gleitung der Flüssigkeit ins Auge faßt) würden die Einführung eines Proportionalitätsfaktors bedingen.

Tabelle 54.

r (cm)	Δh (cm)	φ	E (Volt)	ε (Volt)	Beobachter
0,0449	0,0125	5° 26′	76	0,054	Quincke
„	0,0245	„	152	0,053	
0,0188	0,0880	9° 7′	154	0,055	
0,0944	0,0104	2° 39′	148	0,050	
0,0369	1,9	2° 56′	5 120	0,041	Tereschin
„	3,1	„	7 220	0,048	
„	3,8	„	8 860	0,048	
„	4,3	„	10 200	0,046	
„	4,8	„	11 500	0,046	

Bei Diaphragmen ist stets zu prüfen, ob sie dem Poiseuilleschen Gesetz gehorchen; Helmholtz hat gezeigt, daß auch die Wiedemannschen Versuche mit Tonplatten den theoretischen Erwartungen entsprechen.

Was den zweiten Fall, die Fortführung suspendierter Teilchen durch den Strom betrifft, so verdient er gleichfalls etwas eingehender erörtert zu werden. Um die Geschwindigkeit des fortgeführten Teilchens kennen zu lernen, denkt man sich in einer Kapillaren einen kleinen Zylinder von geringerem Radius, als ihn die Kapillare hat, befestigt. Die Flüssigkeit strömt also durch einen ringförmigen Kanal an dem Zylinder vorbei. Ihre Geschwindigkeit ist, wenn man Gleichung 3 mit 1 vereinigt und den ringförmigen Kanal als System von Röhren ansieht, gleich

$$u = \frac{\varepsilon \cdot H \cdot D}{4 \pi \eta},$$

unabhängig vom Querschnitt. Dies ist nicht so sehr erstaunlich; es soll sich ja Flüssigkeit an Flüssigkeit reiben, und die durch die äußere E. M. K. fortgeführte bewegliche Seite der Doppelschicht

[1]) loc. cit. S. 224.

Digitized by Google

soll die ganze innere Flüssigkeit mitnehmen. Eine untere Grenze tritt dann ein, wenn die Weite des Rohres nicht mehr groß ist gegen den Abstand der Belegungen der Doppelschicht.

Ist jetzt der kleine, feste Zylinder beweglich, so muß er sich nach dem Grundsatz von Wirkung und Gegenwirkung mit der gleichen Geschwindigkeit

$$u = \frac{\varepsilon \cdot H \cdot D}{4 \pi \eta} \qquad (7)$$

im Gegensinn bewegen; bei dieser Überlegung sind keine Voraussetzungen über Größe und Gestalt des Körpers (auch für eine ursprünglich ruhende Kugel ließe sich die gleiche Betrachtung anstellen) gemacht; die Geschwindigkeit muß also von diesen unabhängig sein. Dies leuchtet ein, wenn man bedenkt, daß die Größen, die im stationären Zustand die Geschwindigkeit bedingen: Reibungskoeffizient, Geschwindigkeitsgefälle, Doppelschicht, äußeres Potentialgefälle, von der Größe und Gestalt des Körpers unabhängig sind, und daß Wirbel u. dergl. nicht vorkommen sollen.

Denkt man sich etwa Teilchen aus Glas in Wasser suspendiert, setzt für ε die Werte ein, die sich aus den elektroendosmotischen Versuchen der Tabelle 54 zu ca. 0,05 Volt berechnen, und für Wasser den Reibungskoeffizienten bei 18° $\eta = 0{,}0105$, so läßt sich die Geschwindigkeit der Teilchen für ein Potentialgefälle H = 1 Volt/cm zu

$$\frac{0{,}05 \cdot 1 \cdot 81}{300 \cdot 300 \cdot 4 \cdot \pi \cdot 0{,}0105} = 34 \cdot 10^{-5} \text{ cm/sec}$$

voraussagen, eine Rechnung, die zuerst Smoluchowski[1]) ausgeführt hat.

Man wird später (S. 233—234) sehen, wie gut sich diese Größenordnung der Geschwindigkeit, ferner auch die Unabhängigkeit von der Größe u. a. m. bestätigt.

Um die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit zu messen, kann man entweder direkt unter dem Mikroskop an einer Okularskala das Fortschreiten eines suspendierten Teilchens verfolgen. Will man dagegen makroskopisch verfahren, so füllt man die Suspension in ein zylindrisches Rohr, das oben und unten Elektroden enthält. Legt man die Spannung so an, daß die Teilchen nach unten getrieben werden, so bildet sich eine scharfe Grenzfläche aus, deren Bewegung man an einer Skala verfolgen kann (siehe Fig. 56, S. 338). Wieso sich eine solch scharfe Grenzfläche ausbildet, kann erst später näher erörtert werden (S. 342).

[1]) loc. cit. S. 224.

Digitized by Google

Von den umgekehrten Erscheinungen, den Strömungsströmen, Strömen durch fallende Teilchen usw. sind vor allem die ersteren untersucht worden. Preßt man eine Flüssigkeit mit dem Überdruck P durch eine Kapillare, so zeigen die auf beiden Seiten der letzteren angebrachten Elektroden eine Potentialdifferenz E' gegen einander. Es gilt nach Helmholtz für die E. M. K. E' die Beziehung

$$E' = \frac{P \cdot \varepsilon \cdot D}{4 \cdot \pi \cdot \eta \cdot \lambda} \qquad (8)$$

(die Buchstaben haben sonst die gleiche Bedeutung wie bisher).

Als den Strömungsströmen ähnlich sind auch jene Ströme anzusehen, die entstehen, wenn man eine Elektrode von einer Flüssigkeit beströmen läßt, eine andre symmetrische dagegen in der gleichen Flüssigkeit ruht. Solche Versuche hat Helmholtz[1]) mit Platin in Schwefelsäure, Billiter[2]) mit Quecksilberelektroden in verschiedenen wässerigen Lösungen angestellt. Quantitative Messungen wurden nicht ausgeführt.

Das Gleiche gilt für die Ströme durch fallende Teilchen, die Ströme durch bewegte Elektroden usw. Aus den Versuchen von Dorn[3]), Billiter[4]) u. a. geht vor allem hervor, daß solche Wirkungen im erwarteten Sinn vorhanden sind. Zum Teil sind aus später zu erörternden Gründen vor allem chemische Abhängigkeiten von der Natur der Lösungen berücksichtigt worden. Diese Versuche, wie die mit den beströmten Elektroden, dürfen nur mit großer Vorsicht benutzt werden, da in allen Fällen, in denen die Elektrode selbst in Mitleidenschaft gezogen wird, jede Asymmetrie einen Strom erzeugen kann.

Wenn auch aus der ganzen nachfolgenden Betrachtung deutlich genug hervorgehen wird, daß die Elektroendosmose, Kataphorese, Strömungsströme usw. tatsächlich so eng verknüpft sind, so ist eine quantitative Folgerung als Beweis dafür nicht unerwünscht. Saxén[5]) hat an ein und demselben Apparat das elektroendosmotisch übergeführte Flüssigkeitsvolum v, wie das Potential E' der Strömungsströme bestimmt. Als Diaphragma verwandte er eine Tonplatte, als Flüssigkeiten Lösungen von Zink-, Kadmium- und

---

[1]) Ges. Abh. I, 899.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 48, 542 (1904).
[3]) Wied. Ann. 10, 70 (1880).
[4]) Drud. Ann. 11, 937 (1903).
[5]) Wied. Ann. 47, 46 (1892).

Digitized by Google

Kupfersulfat mit je Zink-, Kadmium- und Kupferelektroden, so daß etwaige Störungen durch Polarisation nicht zu befürchten waren. Nach Gleichung 5 (S. 226) gilt für die Elektroendosmose

$$\frac{v}{i} = \frac{\varepsilon \cdot D}{4\pi \cdot \eta \cdot \lambda},$$

nach Gleichung 8 (S. 230) für die Strömungsströme

$$\frac{E'}{P} = \frac{\varepsilon \cdot D}{4\pi \cdot \eta \cdot \lambda}.$$

Ist die Wand und die Lösung die gleiche, so sollte

$$\frac{v}{i} = \frac{E'}{P} \text{ sein.}$$

Die nachfolgende Tabelle läßt erkennen, wie weitgehend dies erfüllt ist.

Tabelle 55.

Lösung:	$\frac{v}{i}$	$\frac{E'}{P}$
0,0174 mol. $ZnSO_4$	0,360	0,352
0,0261 „ „	0,382	0,379
0,0348 „ „	0,346	0,344
0,0195 „ $CdSO_4$	0,582	0,588
0,0390 „ „	0,116	0,115
0,0400 „ $CuSO_4$	0,385	0,385
0,0800 „ „	0,233	0,237

Was die Abhängigkeit der Elektroendosmose von der Temperatur anbetrifft, so hat Cruse[1]) Versuche mit destilliertem Wasser und Tondiaphragmen angestellt und gefunden, daß ein Maximum der übergeführten Flüssigkeitsmenge bei etwa 40° auftritt. Smoluchowski[2]) macht darauf aufmerksam, daß in der Formel 5 S. 226 sowohl ε, η wie λ von der Temperatur abhängig sind. Nimmt man zunächst ε als konstant an, so zeigt der Ausdruck $\frac{1}{\eta \cdot \lambda}$ einen Verlauf mit der Temperatur, der dem der übergeführten Flüssigkeitsmenge durchaus ähnlich ist.

Die elektrokinetischen Vorgänge im Wasser; Abhängigkeit von der Natur der festen Phase und des gelösten Stoffes.

Es fragt sich zunächst, welches Vorzeichen hat das Potential ε der Doppelschicht? Von ihm hängt ja ab, in welcher Richtung sich das

[1]) Phys. Zeitschr. 6, 201 (1905).
[2]) Phys. Zeitschr. 6, 529 (1905).

Digitized by Google

Wasser bezw. die suspendierten Teilchen bewegen oder auch welchen Sinn die Strömungsströme usw. haben. Es zeigt sich nun, daß sich im destillierten Wasser, man darf sagen, die meisten Stoffe negativ laden, während das Wasser positiv ist. Letzteres bewegt sich demgemäß bei der Elektroendosmose zum negativen Pol; dies ist der Fall bei Kapillaren aus Glas, Schellack, bei Diaphragmen aus Ton, Karborundum, Asbest, Wolle, Baumwolle, Arsentrisulfid u. a. m. Positiv laden sich gegen Wasser einige Oxyde, Chloride, Sulfide u. a. m., z. B. Chromchlorid, Aluminiumoxyd, Kobaltoxyd, Zinkoxyd, Baryumkarbonat u. a.

Bei der Kataphorese wandern umgekehrt suspendierte Teilchen von Schellack, Ton, Quarz, Feldspat, Baumwolle, Seide, Stärke Lykopodium, Graphit, Schwefel u. a. m. zum positiven Pol.

Es werde an dieser Stelle vorweg die Kataphorese einiger kolloider Lösungen mitbesprochen, da dies die spätere Erörterung der Theorie der elektrokinetischen Erscheinungen erleichtert. Die kolloiden Lösungen, um die es sich handelt, sind sogenannte Suspensionskolloide (siehe S. 309), deren Eigenschaften sich so eng an die der groben Suspensionen anschließen, daß man sie unbedenklich hier einflechten kann. Zu diesen Suspensionskolloiden gehören die kolloiden Lösungen der Metalle, der Sulfide, vieler Hydroxyde u. a. m. Man könnte überrascht sein, daß Metallteilchen ohne weiteres einbegriffen werden, da man vermuten möchte, daß sie sich als Mittelleiter merklich anders verhalten würden; die Erfahrung lehrt aber, daß dies nicht zutrifft (siehe S. 351—352).

Was nun den kataphoretischen Wanderungssinn dieser kolloid suspendierten Teilchen angeht, so wandern Teilchen aus Platin, Gold, Silber, Arsentrisulfid, Antimontrisulfid, Selen u. a. m. zum positiven Pol, während solche aus Eisenhydroxyd, Aluminiumhydroxyd und andere Hydroxyde zum negativen Pol gehen; auch einige kolloide Lösungen unedler Metalle (Blei, Wismuth, Eisen) benehmen sich wie positiv geladen, man hat aber, wie man später sehen wird (S. 324), Grund anzunehmen, daß diese Metalle zu ihren Hydroxyden oxydiert sind.

Das Verhalten der festen Stoffe als Suspensionen entspricht also ganz dem, das sie als Diaphragmen zeigen.

Bezüglich der Strömungsströme mag erwähnt werden, daß die positive Elektrizität sich bei Glaskapillaren, Silberkapillaren und Platindiaphragmen mit dem Wasser bewegt, was nach dem Vorangehenden zu erwarten war.

Digitized by Google

Was die quantitative Seite dieser Vorgänge betrifft, so sind nicht hinreichend ausführliche und zuverlässige Messungen für die Elektroendosmose und Strömungsströme in reinem Wasser vorhanden. Abgesehen von dem schon in Tabelle 54 erwähnten Wert für Glas von 0,050, ergibt sich nach Quincke[1]) für ein innen mit Schellack überzogenes Rohr 0,072; aus Versuchen von Perrin[2]) mit einem Karborundumdiaphragma läßt sich der Absolutwert des ε nicht berechnen, da der Querschnitt nicht bekannt ist.

Mehr läßt sich über die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit u sagen, wenn man noch die Erfahrungen heranzieht, die mit kolloiden Lösungen gemacht wurden. In der nachfolgenden Tabelle sind außer den beobachteten Größen die aus der Gleichung 7 berechneten Werte von ε angeführt, und zwar bedeutet $+\varepsilon$, daß das Teilchen positiv gegen die Flüssigkeit geladen ist, also zum negativen Pol wandert[3]).

Zu der Tabelle 56 ist noch zu bemerken, daß die Versuche der verschiedenen Beobachter nicht streng vergleichbar sind, da die Methodik bei jedem eine etwas andere ist, und, wie man später sehen wird, es etwas ausmacht, ob man das u in der Nähe der Elektrode mißt oder in der Mitte des Rohres. Die Tabelle muß auch noch durch die Angabe ergänzt werden, daß Burton[4]) bei drei Silbersuspensionen verschiedener Herstellung u-Werte von $19{,}7 \cdot 10^{-5}$, $19{,}6 \cdot 10^{-5}$ und $19{,}3 \cdot 10^{-5}$ feststellte, wobei noch zu beachten ist, daß eine solche Suspension keineswegs Teilchen gleicher Größe enthält (siehe S. 319 u. 337).

Aus diesem allen geht hervor, daß tatsächlich das u, wie es Formel 7 verlangt, unabhängig von Größe und Gestalt der Teilchen ist; ferner sieht man, daß ε ganz ähnliche Werte zeigt, wie bei der Elektroendosmose, und daher die u-Werte dem S. 229 vorausberechneten Wert von $34 \cdot 10^{-5}$ sehr nahe liegen. Es ist überraschend, daß dieser Wert von dem der absoluten Wanderungsgeschwindigkeit ziemlich träger Ionen nicht merklich abweicht; das u des Na-ions ist z. B. $43 \cdot 10^{-5}$ cm/sec für ein Gefälle von 1 Volt/cm. Erst später kann versucht werden, diese Beziehungen zu deuten.

---

[1]) loc. cit. S. 224.

[2]) loc. cit. S. 224.

[3]) Es soll sich hier wie im folgenden das Vorzeichen stets auf die Ladung der festen Phase beziehen.

[4]) Phil. Mag. (6) 11, 440 (1906).

Digitized by Google

Tabelle 56.

Suspendierter Stoff	Durchmesser der Teilchen	u in cm/sec für ein Potentialgefälle von 1 Volt/cm	ε in Volt	Beobachter
Lykopodium	35 μ	$25 \cdot 10^{-5}$	— 0,037	Quincke [1])
Arsentrisulfid	ca. 50 $\mu\mu$	$22 \cdot 10^{-5}$	— 0,032	Linder u. Picton [2])
Quarz (suspendiert)	1 μ	$30 \cdot 10^{-5}$	— 0,044	Whitney u. Blake [3])
Berliner Blau (kolloid gelöst)	unter 100 $\mu\mu$	$40 \cdot 10^{-5}$	— 0,058	„ „
Gold („ „)	„ „ „	$40 \cdot 10^{-5}$	— 0,058	„ „
Platin („ „)	„ „ „	$30 \cdot 10^{-5}$	— 0,044	„ „
Eisenhydroxyd („ „)	„ „ „	$30 \cdot 10^{-5}$	+ 0,044	„ „
Gold („ „)	„ „ „	$21{,}6 \cdot 10^{-5}$	— 0,032	Burton [4])
Platin („ „)	„ „ „	$20{,}3 \cdot 10^{-5}$	— 0,030	„
Silber („ „)	„ „ „	$23{,}6 \cdot 10^{-5}$	— 0,034	„
Wismut („ „)	„ „ „	$11{,}0 \cdot 10^{-5}$	+ 0,016	„
Blei („ „)	„ „ „	$12{,}0 \cdot 10^{-5}$	+ 0,018	„
Eisen („ „)	„ „ „	$19{,}0 \cdot 10^{-5}$	+ 0,028	„
Silber („ „)	„ „ „	$33 \cdot 10^{-5}$	— 0,048	Cotton u. Mouton [5])

[1]) loc. cit. S. 224.

[2]) Journ. Chem. Soc. **71**, 568 (1897).

[3]) Journ. of the Americ. Chem. Soc. **26**, 1339 (1904). Es wurde hierbei mit einiger Willkür von dem anfänglichen Wert des u ein Betrag subtrahiert, der die durch die Schwere bedingte Störung berücksichtigt; siehe S. 1365 der erwähnten Abhandlung.

[4]) Phil. Mag. (6) **11**, 425 (1904).

[5]) Journ. de chim. phys. **4**, 368 (1906).

Digitized by Google

Die Abhängigkeit von der Natur der festen Phase ist verhältnismäßig einfach; weit verwickelter liegen die Verhältnisse, wenn man statt des reinen Wassers Lösungen verwendet. Einmal steigen die experimentellen Schwierigkeiten; denn wenn man nicht, wie Saxén, unpolarisierbare Elektroden benutzt, so stört die Polarisation sehr merklich. Nicht minder unangenehm ist die Erwärmung durch den Strom. Die ausführlichste Untersuchung über die Beeinflussung der Elektroendosmose durch Elektrolyte, die von Perrin[1]) stammt, läßt leider nicht deutlich erkennen, wie diesen Schwierigkeiten begegnet wurde. Man muß deshalb ihre Ergebnisse mit Vorsicht benutzen, wenn der genannte Forscher auch voraussichtlich nach Möglichkeit für vergleichbare Bedingungen gesorgt hat.

Bei negativen Diaphragmen, Naphtalin, Karborundum u. a. blieb in sehr verdünnten Alkalilösungen die Ladung des Diaphragmas negativ, die zum negativen Pol übergeführte Flüssigkeitsmenge wuchs. In sehr verdünnten Säurelösungen nahm die zum negativen Pol übergeführte Flüssigkeitsmenge ab, bei einer gewissen Konzentration trat praktisch keine Elektroendosmose ein und bei größeren Konzentrationen wurde Flüssigkeit zum positiven Pol übergeführt: das Diaphragma hatte den entgegengesetzten Ladungssinn erhalten. Umgekehrt wurden positive Diaphragmen durch Alkalizusatz erst entladen, dann negativ geladen; durch Säuren wurden sie stärker positiv. Die nachfolgende Tabelle beleuchtet diese Verhältnisse (das + bedeutet Überführung zum positiven, das — solche zum negativen Pol [s. Anm. [3]), S. 233]).

Tabelle 57[2]).

Diaphragma	Lösung	v (übergeführte Flüssigkeitsmenge in cmm/Minute)
Karborundum	0,02 mol. HCl	+ 10
„	0,008 „ „	0
„	0,002 „ „	— 15
„	destilliertes Wasser	— 50
„	0,0002 mol. KOH	— 60
„	0,002 „ „	— 105
Naphtalin	0,02 mol. HCl	+ 38
„	0,001 „ „	+ 39
„	0,001 „ „	+ 28
„	0,0002 „ „	+ 3
„	0,0002 mol. KOH	— 29
„	0,001 „ „	— 60
„	0,02 „ „	— 60

[1]) loc. cit. S. 224.
[2]) Perrin, Journ. de chim. phys. 2, 625—626 (1904).

Digitized by Google

Der „Nullpunkt“, in dem keine Elektroendosmose erfolgt, liegt innerhalb ziemlich enger Grenzen; immerhin waren Zellulose und Jodoform noch in ziemlich sauren Lösungen negativ, $BaCO_3$ bereits in einer alkalischen Lösung positiv.

Aus Gleichung 4 S. 226 erkennt man, daß der Potentialsprung der Doppelschicht ε und der Reibungskoeffizient η durch den Elektrolytzusatz verändert werden können. Da der letztere bei den in Betracht kommenden Konzentrationen nur wenig von dem des reinen Wassers verschieden ist, so bleibt der erste Einfluß als wesentlich übrig. $H^{\cdot}$-ion und OH'-ion laden also das Diaphragma positiv oder negativ auf, und zwar ist charakteristisch, daß kleine Konzentrationen besonders wirksam sind; bei wachsender Konzentration wird ein anscheinend konstanter Grenzwert für die übergeführte Flüssigkeitsmenge, d. h. für die Aufladung erreicht. Allerdings darf man gerade den Versuchen mit größeren Konzentrationen, als besonders Fehlerquellen ausgesetzt, am wenigsten trauen.

Trägt man die übergeführten Flüssigkeitsmengen als Ordinaten auf (positive Werte nach oben, negative nach unten), als Abscissen die $H^{\cdot}$- (bez. OH'-) ionkonzentration, so daß die Ordinatenachse die Abscissenachse bei der Konzentration 10^{-7} schneidet, so erhält man eine Kurve, deren Äste gegen die Ordinatenachse symmetrisch angeordnet sind (siehe Fig. 43); bei der Konzentration 10^{-7} liegt ein

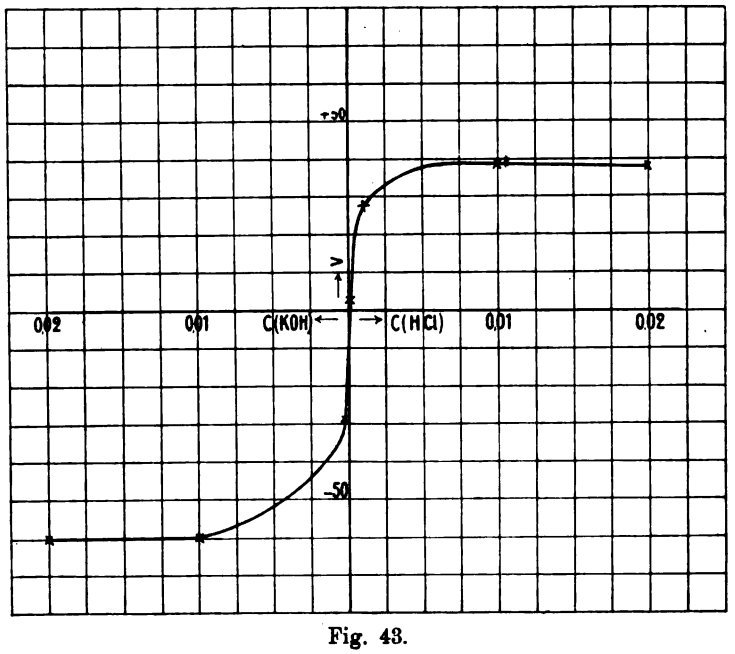


Fig. 43.

Digitized by Google

Wendepunkt. Sie liegt aber zum größten Teil unterhalb der Abscissenachse, der Tatsache entsprechend, daß in reinem Wasser gewöhnlich eine Elektroendosmose zum negativen Pol erfolgt. Daher rührt, daß die positive Aufladung durch $H^{\cdot}$-ion meist geringer ist als die negative durch OH'.

Den Einfluß der andern Ionen hat Perrin nicht in reinem Wasser untersucht, sondern er verglich die elektroendosmotisch übergeführten Flüssigkeitsmengen bei geringem Säure- oder Basezusatz mit denen, die auftraten, wenn die Lösung außer der Säure oder Base noch andere Elektrolyte enthielt. Es zeigt sich dann die merkwürdige Gesetzmäßigkeit, daß auf ein positiv geladenes Diaphragma die Anionen entladend wirkten, und zwar stieg diese Wirkung auffallend stark mit der Wertigkeit, während bei einem negativ geladenen Diaphragma die Kationen und ihre Wertigkeit maßgebend waren. Ionen der Leichtmetalle und der anorganischen Säuren gleicher Wertigkeit zeigten nur geringe Unterschiede in ihrem Verhalten.

Leider gestatten die Versuche von Perrin keinen absoluten Vergleich; ein ungefähres Bild der Verhältnisse gibt die nachfolgende Tabelle.

Tabelle 58.

Diaphragma	Lösung	v (übergeführte Flüssigkeitsmenge in cmm/Minut.)
Chromchlorid	0,002 mol. HCl	+ 100
„	„ „ + 0,1 mol. KBr.	+ 35
„	0,001 mol. HNO_3	+ 88
„	„ „ + 0,001 mol. $MgSO_4$	+ 23
„	0,002 mol. HCl	+ 90
„	„ „ + 0,0005 $K_3Fe(CN)_6$	+ 3
Karborundum	0,002 mol. KOH	— 105
„	„ „ + 0,1 mol. NaBr	— 24
„	0,0002 „	— 60
„	„ „ + 0,002 mol. $Ba(NO_3)_2$	— 26
„	„ „	— 60
„	„ „ + 0,0002 $La(NO_3)_3$	— 18
Chromchlorid	0,001 „	— 76
„	„ „ + 0,001 $MgCl_2$	— 10
„	„ mol. NaOH	— 72
„	„ „ + 0,001 $MgSO_4$	— 6

Digitized by Google

Die gleiche Gesetzmäßigkeit läßt sich für die andern untersuchten Diaphragmen erkennen.

Dieser entladende Einfluß hängt in ähnlicher Weise von der Konzentration ab, wie der ladende (bezw. entladende) des $H^{\cdot}$- und OH'-ions. Schon kleine Zusätze üben die größte Wirkung aus, wie die nachfolgende Tabelle zeigt.

Tabelle 59.

Diaphragma	Lösung		v (in cmm/Minut.)
Karborundum	0,0002 mol. KOH		— 60
„ „ „	+ 0,00004	$La(NO_3)_3$	— 58
„ „ „	+ 0,0002	„	— 18
„ „ „	+ 0,001	„	— 1

Schreibt man den andern Elektrolyten eine entsprechende Konzentrationsfunktion zu, so lassen sich die Konzentrationen extrapolieren, die gerade nötig sind, um die übergeführte Flüssigkeitsmenge auf den halben Wert herabzusetzen, wodurch ein Vergleich der verschiedenen Elektrolyte möglich wird. Die nachfolgenden Tabellen enthalten einige derartige Berechnungen.

Tabelle 60.

Negativ geladenes Diaphragma aus Karborundum.

Salz	Konzentration (Millimol/Liter), die das v auf die Hälfte herabsetzt
Na Br	50
$Ba(NO_3)_2$	2
$La(NO_3)_3$	0,1
Positiv geladenes Diaphragma aus Chromchlorid.	
KBr	60
$Mg SO_4$	1
$K_3 Fe(CN)_6$	0,1

Es ist noch zu bemerken, daß hier gleichfalls bei größerem Zusatz eines mehrwertigen Kations eine positive, bei der eines mehrwertigen Anions eine negative Aufladung statt hat, wenn auch Perrin im allgemeinen nicht zu ähnlich großen Werten der entgegengesetzten Ladung gelangt ist wie beim Wasserstoffion.

Bei den Kationen der Schwermetalle $Ag^{\cdot}$ und $Tl^{\cdot}$ beobachtete Perrin eine merklich stärker positiv ladende Wirkung als es ihrer Wertigkeit entsprach (wenn auch, da das Diaphragma aus $Cr Cl_3$ bestand, eine chemische Wechselwirkung nicht ausgeschlossen war).

Digitized by Google

Die Kataphorese eignet sich weniger zur Untersuchung dieser Elektrolytwirkung. Es tritt hier nämlich als störend ein neuer Einfluß der Elektrolyte hervor: die suspendierten Teilchen werden ausgeflockt, sie setzen sich rascher ab als in reinem Wasser. Erst bei der Besprechung der dispersen Systeme kann die Ausflockung ausführlicher erörtert werden. Soweit die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit unter Elektrolyteinfluß untersucht worden ist, stimmen die Ergebnisse mit denen der Elektroendosmose überein. Es wäre zu erwarten, daß Zusatz von OH'-ion in einem negativ geladenen Teilchen die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit zum positiven Pol hin erhöht, während Säuren und mehrwertige Kationen bei steigender Konzentration sie verringern, durch Null gehen lassen und schließlich ihr Vorzeichen umkehren. Bei positiv geladenen Teilchen wirken OH'-ion und mehrwertige Anionen im gleichen Sinn.

In der Tat erwähnen Whitney und Blake[1]), daß eine kolloide Silberlösung auf Zusatz von Salpetersäure (0,004 norm.) bezw. Silbernitrat (0,008 norm.) statt wie ursprünglich zum positiven Pol zu wandern, von ihm abgestoßen wurde. Burton[2]) maß die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Gold- und Silbersuspensionen bei Zusatz von Aluminiumsulfat, also bei Gegenwart eines hochwertigen Kations. Die nachfolgende Tabelle zeigt, daß sie ganz den Erwartungen entsprechend sich verhielten: (das positive bezw. negative Zeichen vor dem u bedeutet wieder, daß die Teilchen positiv bezw. negativ geladen sind).

Tabelle 61.

Kolloide Silberlösung mit $Al_2(SO_4)_3$ versetzt.

Konzentration des $Al_2(SO_4)_3$	u in cm/sec bei 18°
$\frac{1}{\infty}$	$-22{,}4 \cdot 10^{-5}$
0,0052 Millimol $\frac{Al_2(SO_4)_3}{2}$ i. L.	$-7{,}2 \cdot 10^{-5}$
0,0140 „ „ „	$+5{,}9 \cdot 10^{-5}$
0,0284 „ „ „	$+13{,}8 \cdot 10^{-5}$

Eine Reihe Versuche dieser Art hat Billiter[3]) angestellt; leider handelt es sich bei ihm zum Teil um recht verwickelte Systeme: er arbeitete nicht mit Suspensionen des reinen Metalls, sondern mit solchen, in denen noch Gelatine enthalten war. Die

[1]) loc. cit. S. 234.
[2]) Phil. Mag. (6) 12, 472 (1906).
[3]) Drud. Ann. 11, 913 (1903).

Digitized by Google

ziemlich komplizierten Verhältnisse in Gemischen von suspendierten Stoffen werden erst später erörtert werden. Aber auch die Versuche, gegen welche dies nicht eingewandt werden kann, sind vom Standpunkt einer bestimmten Theorie aus angestellt, und es ist bei ihnen nur in wenigen Fällen die genaue Zusammensetzung der Lösung angegeben. Es sei nur die eine Beobachtung erwähnt, daß suspendiertes Platin in saurer Lösung sich wie positiv, in alkalischer wie negativ geladen verhält.

In der gleichen Abhandlung bestimmt Billiter auch den Sinn des Stroms, der durch fallende Teilchen von Gold, Platin, Silber und Eisen in verschiedenen Lösungen hervorgerufen wird. Auch hier ist wieder nur das Potential der Lösung, nicht ihre Zusammensetzung angegeben, so daß man einen bündigen Vergleich mit den Versuchen Perrins nicht ziehen kann. Immerhin bleibt bemerkenswert, daß Silberteilchen in einer Silbernitratlösung positiv sind, auf Zusatz von Ammoniak negativ werden, ebenso sehr feine Quecksilbertröpfchen in Merkuro- bezw. Merkurinitratlösungen positiv sind, auf Zusatz von KOH negativ werden.

Es geht aus dem bisher Mitgeteilten hervor, daß häufig, fast regelmäßig ein Vorzeichenwechsel der Ladung der festen Phase mit der Änderung der Konzentration auftritt: es existiert also bei einer bestimmten Konzentration die Ladung Null, dort wäre ein „Nullpunkt" vorhanden. Billiter[1]) hat in einer Reihe von Arbeiten mit den verschiedensten elektrokinetischen Anordnungen diesen Nullpunkt bestimmt; die Potentialwerte, die man unter allerdings nicht ganz einwandfreien Voraussetzungen ableiten kann, liegen in einem ziemlich engen Bereich und an einer ganz anderen Stelle der Potentialreihe als der Helmholtzsche Punkt: nämlich bei einem Potential von etwa + 0,12 Volt gegen die $^1/_{10}$-norm. Kalomelelektrode, während der Helmholtzsche bei etwa — 0,6 liegt. Erst an einer späteren Stelle (S. 244 u. folg.) kann erörtert werden, ob der Billitersche oder der Helmholtzsche Punkt die größere Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Im Anschluß an diese elektrokinetischen Erscheinungen verdienen Versuche erwähnt zu werden, bei denen es wahrscheinlich auch auf eine Elektroendosmose herauskommt: Lemström[2]) ließ den Strom einer Influenzmaschine von einer Spitze aus durch Luft auf eine

[1]) Außer der bereits S. 239 zitierten noch Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 638 (1902); Zeitschr. f. phys. Chem. 45, 307 (1903); 48, 513 (1904); 49, 709 (1904); 51, 167 (1905).

[2]) Drud. Ann. 5, 729 (1901).

Digitized by Google

Glaskapillare strömen; diese tauchte in Wasser, das mit der Erde leitend verbunden war. War die Spitze negativ, so wurde Wasser in der Kapillaren gehoben und floß wieder nach unten ab, sodaß sich schließlich ein stationärer Zustand einstellte, bei dem ein Wasserstrom dicht an der Wand nach oben, ein zweiter mehr dem Innern der Kapillare zu nach unten floß. Offenbar übt ein elektrischer Strom, der durch die Luft und dann an der benetzten Kapillaren entlang fließt, denselben Einfluß auf die an der Glaswand befindlichen Doppelschicht aus wie ein Strom, der durch die mit Flüssigkeit gefüllte Kapillare fließt. Es entspricht ganz der Elektroendosmose, daß das Wasser sich positiv gegen die Wand lädt, und daß die herauftransportierte Wassermenge in Salzlösungen viel geringer ist.

Möglicherweise würden sich Versuche dieser Art besonders gut zur Prüfung des Einflusses gelöster Stoffe auf die Elektroendosmose eignen. Denn man hat gewissermaßen eine elektrodenlose Elektroendosmose, und die durch die Polarisation bedingten Verwicklungen fallen fort.

Die elektrokinetischen Vorgänge in anderen Lösungsmitteln.

Perrin[1]) fand keine Elektroendosmose bei Chloroform, Äther, Petroleum, Benzol, Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff. Im Einklang damit gibt Quincke[2]) an, bei Petroleum und Äther keine Uberführung beobachtet zu haben; dagegen fand der letztere Forscher bei Terpentinöl eine Verschiebung der Flüssigkeit zum positiven Pol, bei Schwefelkohlenstoff eine zum negativen Pol. Da schon beim Wasser kleine Zusätze große Änderungen der Elektroendosmose bedingen, ist es fraglos, daß Stoffe verschiedener Reinheit ein sehr verschiedenes Ergebnis zeitigen können.

Eine ausgesprochene Überführung der Flüssigkeit beobachtet Perrin bei Wasser, Methyl-, Äthylalkohol, Azeton, Azetylazeton, Nitrobenzol, und Quincke stimmt hiermit (soweit er die Flüssigkeiten geprüft hat) überein. Noch merkbar war die Elektroendosmose bei Amylalkohol und Eisessig. Man kann mit Recht mit Perrin aus diesen Versuchen schließen, daß die elektrokinetischen Vorgänge vor allem bei Flüssigkeiten von großer Dielektrizitätskonstanten, also solchen, die wirksam ionisieren, auftreten.

[1]) loc. cit. S. 224.
[2]) loc. cit. S. 224.

Digitized by Google

Als Bestätigung kann die von Ascoli[1]) beobachtete Tatsache gelten, daß flüssiges Ammoniak, das die ziemlich große Dielektritätskonstante 22 hat, bei Anwendung eines Aluminiumoxyddiaphragmas eine Elektroendosmose zeigt, und zwar ist die Flüssigkeit negativ geladen. Löst man im Ammoniak Natrium zu der bekannten blauen Lösung auf, so wird die Flüssigkeit in sehr viel stärkerem Maße zum negativen Pol übergeführt.

Die Natur des Diaphragmas kommt für die Frage, ob ein elektrokinetischer Vorgang eintritt oder nicht, nur sekundär in Betracht.

Daß außer den erwähnten elektrischen Eigenschaften der Flüssigkeiten noch ihre innere Reibung zu berücksichtigen ist, geht aus der Formel 3 (S. 226) hervor und folgt auch aus den Versuchen Perrins.

Ausführlicher ist nur der Methylalkohol[2]) auf sein elektroendosmotisches Verhalten geprüft worden. Es zeigt sich, daß die Stoffe, die sich im Wasser positiv laden, es auch hier tun, z. B. $CrCl_3$, SO_4Pb, MnO_2, während umgekehrt SiO_2, As_2S_3, PbJ_2 negativ werden. Nicht dissoziierte Stoffe veränderten die übergeführten Flüssigkeitsmengen nicht merklich: methylalkoholische Kampferlösungen verhielten sich wie reiner Methylalkohol.

Der Zusatz eines Alkoholats wirkt ganz so wie der eines Alkalis zum Wasser: ein positives Diaphragma wird umgeladen; Säuren heben umgekehrt negative Ladungen des festen Stoffes auf. Ebenso entladen mehrwertige Kationen in geringer Konzentration negative Diaphragmen, während mehrwertige Anionen im gleichen Sinn auf positive wirken. Die Verhältnisse sind also denen im Wasser überaus ähnlich.

Auch die Kataphorese gibt ganz das erwartete Bild. Quincke[3]) erwähnt, daß, wie nach dem elektroendosmotischen Verhalten zu erwarten ist (siehe S. 241), die meisten Stoffe, vom Schwefel abgesehen, in Terpentinöl sich positiv laden. Quantitative Messungen hat Burton[4]) an kolloiden Lösungen verschiedener Metalle in Methyl-, Äthylalkohol und Äthylmalonat angestellt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle enthalten.

---

[1]) C. R. **137**, 1253 (1903).
[2]) Baudouin, C. R. **138**, 898 (1904).
[3]) loc. cit. S. 224.
[4]) Phil. Mag. (6), **11**, 441 (1906).

Digitized by Google

Tabelle 62.

Lösungsmittel	Suspendierte Stoffe	D	η	u cm/sec für 1 Volt/cm	ε (Volt)
Methylalkohol	Blei	33	0,00612	$22 \cdot 10^{-5}$	+ 0,046
„	Wismut	„	„	$10{,}2 \cdot 10^{-5}$	+ 0,021
Äthylalkohol	Blei	25,8	0,0123	$4{,}5 \cdot 10^{-5}$	+ 0,024
„	Zinn	„	„	$3{,}6 \cdot 10^{-5}$	+ 0,019
„	Zink	„	„	$2{,}8 \cdot 10^{-5}$	+ 0,015
Äthylmalonat	Platin	10,7	0,0223	$2{,}3 \cdot 10^{-5}$	— 0,054
„	Silber	„	„	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$	— 0,040
„	Gold	„	„	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$	— 0,033

Man erkennt aus diesen Zahlen, daß es vor allem das η ist, das in verschiedenen Medien die Verschiedenheit des u bedingt; die Werte von ε sind denen im Wasser sehr ähnlich.

Was die Abhängigkeit von der Temperatur betrifft, so scheint auch hier die innere Reibung vor allem ausschlaggebend zu sein. Burton[1]) fand bei einer kolloiden Lösung von Silber in Wasser folgendes:

Tabelle 63.

Temperatur	η	u	$\eta \cdot u$
11°	0,01282	$19{,}6 \cdot 10^{-5}$	$0{,}251 \cdot 10^{-5}$
21°	0,00992	$25{,}2 \cdot 10^{-5}$	$0{,}252 \cdot 10^{-5}$

Man sieht, $\eta \cdot u$ ist konstant, was nach Formel 7 dann der Fall sein müßte, wenn die Abhängigkeit des ε und D von der Temperatur neben der des η in kleinen Temperaturbereichen zu vernachlässigen ist.

Theorie der elektrokinetischen Vorgänge.

Man wird nach den vorangehenden Abschnitten nicht bezweifeln, daß die Theorie, wie sie Helmholtz, Lamb, Perrin u. a. entwickelt haben, die elektrokinetischen Vorgänge nach der physikalischen Seite ausreichend darstellt.

Die verschiedenen Erscheinungen stehen tatsächlich in der von der Theorie erwarteten gegenseitigen Abhängigkeit (s. Tabelle 55, S. 231), und auch jeder einzelne Vorgang gehorcht dem ihm zugehörigen Gesetz.

Es fragt sich jetzt nur: was ist das für eine Doppelschicht, deren Potential ε sich aus den verschiedenen Versuchen berechnen

[1]) Phil. Mag. (6) 11, 440 (1906).

Digitized by Google

läßt? Ist das dieselbe Doppelschicht, die bei den kapillarelektrischen Erscheinungen am Quecksilber und bei den Experimenten von Möller[1]) und Krouchkoll[2]) in Frage kam oder nicht? Die Beantwortung dieser Frage schließt die Erklärung in sich, warum der schon erwähnte Nullpunkt des Potentials von Billiter[3]) nicht mit dem aus der σ-ε-Kurve bezw. der Tropfelektrode abgeleiteten übereinstimmt.

Billiter machte, wie oben angedeutet wurde, elektrokinetische Versuche der verschiedensten Art (Kataphorese, Ströme durch fallende Teilchen u. a. m.) mit Metallen und variierte die Konzentration der Lösung an den Metallionen (aber auch an anderen Ionen) so, daß ein Umladen der festen Stoffe erfolgte, wie es bei den Versuchen Perrins und Burtons beschrieben wurde. Er nahm an, daß die Doppelschicht, die hier in Frage kommt, mit der an der Grenzfläche der Metalle nach der Nernstschen Theorie (also der bei der Tropfelektrode) identisch sei und, wie sie, nur von der Konzentration der Metallionen abhänge. Wenn zwischen zwei Konzentrationen eine Umkehr im Vorzeichen des Metalls eintritt, muß dazwischen der Nullwert des Potentials liegen. Der so für verschiedene Metalle bestimmte Nullpunkt wich nun, wie S. 240 schon erwähnt wurde, sehr stark von dem Helmholtzschen ab. Bezeichnet man das Potential der dezinormalen Kalomelelektrode mit Null, so liegt das Potential einer Tropfelektrode, also der Helmholtzsche Nullpunkt bei etwa $-0{,}60$ Volt (siehe S. 195), der Billitersche bei etwa $+0{,}12$ Volt.

Es scheint aber überaus bedenklich, diese elektrokinetische Doppelschicht mit der zwischen Metall und Lösung zu identifizieren. Einmal ist ganz unverständlich, daß der Wert ε des Potentials für so verschiedene Stoffe, wie sie in Tabelle 56 aufgeführt sind, so nahe den gleichen kleinen Wert von einigen Zentivolt hat, statt der Dezivolt der Metallpotentiale; dann ist das ε, auch bei den Metallen, keineswegs von der Konzentration der Metallionen allein abhängig, sondern vor allem auch von der des $H^{\cdot}$- und OH'-ions, der mehrwertigen Ionen usw. (Siehe S. 232). Man kann z. B. in einer schwach sauren Silbernitratlösung mit einem Potential von etwa $+0{,}4$ Volt gegen die dezinormale Kalomelelektrode eine positive Ladung fallender Silberteilchen finden; setzt man etwas Ammoniak hinzu, so daß eine schwach alkalische Reaktion

[1]) loc. cit. S. 220.
[2]) loc. cit. S. 221.
[3]) loc. cit. S. 240.

Digitized by Google

eintritt, so wird die Ladung negativ, während das Potential sich höchstens um einige Zentivolt ändert, jedoch durchaus nicht den Billiterschen Nullpunkt (+ 0,12) unterschreitet [1]).

Aber auch die ganze Betrachtungsweise der Helmholtzschen Theorie spricht gegen die Annahme, daß das ε bei den elektrokinetischen Vorgängen mit dem an der Grenzfläche Metall-Lösung identisch ist. Denn sie betrachtet ja keine Verschiebung der Flüssigkeit gegen den festen Stoff selbst, sondern gegen eine fest haftende Flüssigkeitsschicht: führt sie doch den Koeffizienten der inneren Reibung der Flüssigkeit ein. Man gelangt so zu der Auffassung, daß das ε ein Potentialsprung an der Grenzfläche ruhende Flüssigkeit — bewegte Flüssigkeit ist, den man scharf von dem an der Grenzfläche Metall — Lösung zu unterscheiden hat.

Hat man nun ein Recht, einen solchen Potentialsprung an dieser Grenzfläche anzunehmen? Dies ist zweifellos zu bejahen. Es muß sogar, wie schon S. 169 hervorgehoben wurde, eine solche Potentialdifferenz vorhanden sein, will man nicht jedem Ion den gleichen Adsorptionskoeffizienten zuschreiben. Haben aber die Ionen verschiedene Adsorptionskoeffizienten, oder sind wenigstens einige von ihnen ausgezeichnet, so wird zwar dadurch keine Trennung des stärker adsorbierbaren Ions in der flüssigen Grenzflächenhaut statthaben, wohl aber wird, wie an der Grenzfläche zweier Lösungen bei verschieden schnell wandernden Ionen oder an der Grenzfläche zweier Phasen (siehe S. 209), ein Trennungsbestreben vorliegen, das in einer Potentialdifferenz zum Ausdruck kommt.

Tatsächlich entspricht das ε weitgehend einer solchen Adsorptionspotentialdifferenz. Daß $H^{\cdot}$- und OH'-ion, Säuren und Basen im Gegensatz zu den Salzen stärker adsorbiert werden, wurde schon mehrfach betont (siehe S. 161). Sie spielen auch hier eine sehr wichtige Rolle, und zwar im richtigen Sinn. Ist bei einem ganz indifferenten, festen Stoff die Lösung schwach sauer, so wird sich das stark adsorbierbare $H^{\cdot}$-ion in der benetzenden Flüssigkeitsschicht anzureichern bestreben, diese wird positiv gegen die Flüssigkeit selbst geladen; in alkalischer Lösung verhält sich das OH'-ion analog, die benetzende Flüssigkeitshaut ist negativ. Grade dies hat ja Perrin gefunden, und der Umstand, daß bei den verschiedensten festen Stoffen das gleiche Verhalten beobachtet wurde, spricht auch entschieden für eine Adsorption (siehe S. 154).

[1]) Siehe Freundlich u. Mäkelt, Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 161 (1909).

Digitized by Google

Ist umgekehrt der feste Stoff selbst nicht indifferent, sondern schwach sauer oder schwach basisch, so wird in reinem Wasser die benetzende Flüssigkeitsschicht reicher an H'- bezw. OH'-ion sein als die übrige Flüssigkeit. Diese Ionen sind es vor allem, die dank ihrer großen Beweglichkeit ins Innere der Flüssigkeit einzudringen streben, so daß bei schwach sauren festen Stoffen die bewegte Schicht positiv gegen die benetzende, bei schwach basischen negativ ist; bezw. die benetzende Schicht ist im ersten Fall negativ, im letzten positiv gegen die übrige Flüssigkeit. Schon Linder und Picton[1]) haben betont, und nicht minder erkennt man es aus den Versuchen von Perrin, Burton u. a., daß es die sauren Stoffe sind, die sich, bezw. richtiger, deren umhüllende Flüssigkeitsschicht sich negativ lädt, während die etwas basischen Stoffe, Oxyde, Hydroxyde, basische Farbstoffe positiv werden[2]).

Wie weit ein Diffusions-, wie weit ein Adsorptionspotentialsprung an dem Aufbau der Doppelschicht beteiligt sind, läßt sich nach den bisherigen Versuchen noch nicht sagen.

Jetzt ist auch ganz durchsichtig, wie sich die Wechselwirkung bei verschiedenen vorhandenen Ionen gestaltet. Hat man z. B. einen schwach sauren Stoff, bei dem sich die benetzende Schicht negativ gegen die bewegliche lädt, so wird ein Zusatz von Alkali die negative Ladung erhöhen, denn das OH'-ion wird in die benetzende Schicht einzudringen bestrebt sein. Setzt man aber eine Säure zu, so wird bei wachsender Konzentration in zunehmend höherem Maße H'-ion in die benetzende Schicht einzudringen suchen. und so wird die ursprünglich entgegengesetzte Tendenz erst verringert, dann aufgehoben, und schließlich überwiegt die positiv aufladende Wirkung des H'-ions. Umgekehrt wird es bei einem positiv geladenen Stoffe sein.

Es ist ohne weiteres klar, daß bei einer negativ geladenen Benetzungsschicht nur Kationen für das Entladen in Frage kommen können; Anionen können höchstens stärker negativ aufladen, falls sie stark adsorbiert werden. Bei positiv geladener Schicht verhält es sich gerade umgekehrt. Auch dies ist ja ein Ergebnis der Perrinschen Versuche.

Daß es gleichgültig ist, ob der feste Stoff wegen seiner schwach sauren oder basischen Natur die ursprüngliche Ladung seiner Benetzungsschicht bedingt hat, oder ob er durch eine bestimmte H'-

[1]) Journ. of the chem. Soc. 71, 568 (1897).

[2]) Statt der Diffusion von H'- und OH'-ion kann auch die Adsorption eines stark adsorbierten Anions oder Kations die negative oder positive Aufladung bedingen.

Digitized by Google

bezw. OH'-ionkonzentration in der Lösung aufgeladen worden ist, leuchtet ein. Denn nach dem, was S. 163 u. folg. ausgeführt wurde, wird jeder Stoff, der in einer Lösung vorhanden ist, adsorbiert, wenn auch in einem anderen Verhältnis, als wenn er allein vorhanden wäre. Es muß also, obwohl bei anderen Konzentrationen, das Gleiche herauskommen.

Man kann sogar, allerdings unter Hinzunahme einer neuen Hypothese, den großen Einfluß der Wertigkeit erklären. Die Zahlen der Tabelle 60 sind aber noch zu unsicher, um weiteres Rechnen zu erlauben. Und bei einer anderen verwandten Erscheinung wird sich später S. 354 Gelegenheit finden, hierauf zurückzukommen.

Leider liegen keine elektrokinetischen Versuche mit Lösungen der organischen Kationen und Anionen vor, die ja oft sehr stark adsorbiert werden. Man kann voraussagen, daß organische Kationen schon bei sehr kleinen Konzentrationen eine negative Benetzungsschicht entladen werden, während organische Anionen sie weiter aufladen und so dem Einfluß vorhandener H'-ionen entgegenwirken. Umgekehrt werden stark adsorbierbare Anionen positive Schichten bei kleinen Konzentrationen entladen, und organische Kationen werden aufladen.

Auch die Konzentrationsfunktion, wie sie Fig. 43 darstellt, läßt sich gut auf Grund dieser Anschauung deuten. Fig. 43 erinnert lebhaft an Fig. 37, d. h. an den Konzentrationsverlauf, den man bei der elektrometrischen Analyse beobachtet; die Änderungen im Potentialwert sind dann am größten, wenn man einen neutralen Konzentrationswert über- oder unterschreitet. Nun ist kaum zu bezweifeln, daß für den hypothetischen Adsorptionspotentialsprung eine ähnliche Formel gelten wird, wie etwa für den Diffusionspotentialsprung an der Grenze verschieden konzentrierter Lösungen (s. S. 215); es wird also der Faktor $\ln \frac{c_1}{c_2}$ auftreten, wo c_1 die Konzentration in der Grenzschicht, c_2 die in der Lösung ist. Handelt es sich, wie in Fig. 43 darum, daß H'- bezw. OH'-ion aufladend wirken, so wird offenbar die Änderung im Verhältnis des $\frac{c_1}{c_2}$ dort am größten, wo das eine oder andere Ion gerade im Überschuß ist: also in der Nähe des Äquivalenzpunktes.

Ferner ist die Größenordnung des ε durchaus plausibel; es bewegt sich ja um einige Zentivolt, Werte, wie sie auch bei Diffusionspotentialen und bei den Versuchen von Chanoz (s. S. 215) auftreten.

Digitized by Google

Auf Grund dieser Auffassung läßt sich auch deuten, daß beim Einwirken eines äußeren Potentialgefälles nicht nur eine Verschiebung der Doppelschicht, sondern eine Trennung statthat (S. 225). Billiter[1]) betrachtet sie schon, um dies zu erklären, als „dissoziiert", und das Gleiche ließe sich nach der vorangehenden Betrachtungsweise von ihr sagen: es handelt sich ja um nichts anderes, als eine Verschiebung von Ionen in zwei Flüssigkeitsschichten.

Daß die elektrokinetischen Vorgänge wie die elektrische Trennung der Ionen selbst den kleinsten elektrischen Kräften folgen, wie sehr also die betreffenden Doppelschichten auch „dissoziert" sind, geht aus Versuchen von Cotton und Mouton[2]) hervor. Sie beobachteten mit dem Ultramikroskop die Kataphorese suspendierter Silberteilchen unter dem Einfluß von Wechselstrom; die Teilchen zeigten oszillatorische Verschiebungen, die durchaus und aufs engste sich den Phasen des Wechselstroms anschmiegten, so daß Cotton und Mouton darauf hinweisen, man würde den zeitlichen Verlauf der E. M. K. des Wechselstroms durch die Verschiebung der Teilchen verfolgen können. Hieraus folgt, daß die kataphoretischen Verschiebungen auch bei der kleinsten E. M. K. eintreten.

Es steht also alles im Einklang mit der Auffassung, daß an der Grenzfläche fest-flüssig, außer den nach der Nernstschen Theorie definierten Potentialsprüngen Metall-Lösung ein Adsorptionspotentialsprung — benetzende Flüssigkeitsschicht — bewegte Flüssigkeit — besteht, der durch die verschiedene Adsorption der Ionen bedingt ist.

Der Billitersche Nullpunkt ist also dadurch definiert, daß bei ihm die ruhende Flüssigkeitsschicht keine Potentialdifferenz gegen die strömende zeigt. Dies kann bei verschiedenen Konzentrationsbedingungen der Fall sein und hängt von der Natur der vorhandenen Ionen ab. Da die vor allem von Billiter untersuchten Metalle Gold, Platin, Silber, Quecksilber in reinem Wasser ein negatives ε haben (siehe Tabelle 56), so ist eine schwach saure bezw. eine gewisse größere Schwermetallionenkonzentration nötig, um sie aufzuheben. Dem entspricht die Lage des genannten Nullpunkts. Da die ε der genannten Metalle sich sehr wenig unterscheiden, so erklärt sich daraus, daß bei ihnen der identische Punkt herauskam.

Nur wenn man die Metallfläche selbst vergrößert oder verkleinert, also bei den Versuchen mit Tropfelektroden, oder solchen,

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 45, 307 (1903).
[2]) C. R. 138, 1504 (1904).

Digitized by Google

wie sie Pellat und Krouchkoll anstellten, tritt ein Austausch von Metallionen ein, und der Punkt, bei dem keiner statthat, ist der richtige Nullpunkt.

Der Helmholtzsche Punkt ist also allein schon deshalb als wahrscheinlicher anzusehen, weil Versuche zu ihm führen, bei denen die Voraussetzung des In-Lösunggehens der Ionen erfüllt ist; ganz abgesehen davon, daß er so gewichtig durch die σ-ε-Kurve und die Versuche von Möller gestützt wird.

Es könnte gegen die Annahme solcher Adsorptionspotentialsprünge das Bedenken erhoben werden, daß dann die nach der Nernstschen Theorie berechnete E. M. K. einer Kette nicht stimmen dürfte. Man muß aber bedenken, daß einmal diese Adsorptionspotentiale vor allem in sehr verdünnten Lösungen merklich sind, und daß gerade die Schwermetallsalze, um die es sich ja meist handelt, stark entladend wirken ohne aufzuladen. Die Adsorptionspotentialsprünge werden daher selten mehr als wenige Millivolt betragen. Viele der Störungen bei Messungen der E. M. K. dürften aber auf sie zurückgeführt werden können.

Die hier entwickelte Anschauung deckt sich in vieler Hinsicht mit denen, die andere schon ausgeführt haben, vor allem neuerdings Michaelis[1]). Nur daß sie meist den elektrokinetischen Potentialsprung mit dem von der Lippmann-Helmholtzschen bei der Nernstschen Theorie geforderten identifizierten, während hier beide voneinander gesondert werden.

Die Elektrostenolyse.

Unter Elektrostenolyse versteht man bekanntlich die eigentümliche Erscheinung, daß, wenn man die Stromlinien zwingt, durch einen sehr feinen Spalt zu gehen, der mit Elektrolytlösung gefüllt ist, unter Umständen eine Abscheidung von Metall und Gasentwicklung im Spalt statthat. Man könnte versucht sein, diesen Vorgang zu den kapillarchemischen zu rechnen, da ein Gebilde von großer Trennungsfläche, wie es ein Spalt ist, eine Rolle spielt. Eine Durchsicht der Arbeiten von Braun[2]) u. a. zeigt aber, daß es sich offenbar um andersartige Erscheinungen handelt, für die kapillarelektrische Momente höchstens in zweiter Linie zu berücksichtigen sind. Einmal ist die Stromstärke und der Widerstand so hoch, daß die Flüssigkeit im Spalt stark erhitzt wird; da der Hauptwiderstand

[1]) Physikalische Chemie und Medizin. Ein Handbuch. Herausg. von A. v. Koránji und P. F. Richter. Leipzig 1908, S. 381 u. folg.

[2]) Wied. Ann. 42, 450 (1891); 44, 473 (1891).

Digitized by Google

zwischen den Enden des Spaltes liegt und die von außen angelegte E. M. K. zur Erzeugung der Stenolyse 20—40 Volt betragen muß, so ist das Potentialgefälle im Spalt sehr groß (600—900 Volt pro mm). Die Stenolyse tritt erst oberhalb einer für jede Elektrolytlösung bestimmten kritischen Stromdichte auf. Die Metallabscheidung findet an gewissen bevorzugten Stellen statt, so daß man an Keimwirkung zu denken geneigt ist. Das abgeschiedene Metall ist meist schwammig und leicht und Braun meint, daß es stark gas- bezw. wasserstoffhaltig sei. Während der Stenolyse tritt sehr häufig ein starkes Leuchten im Spalt auf.

Dies alles deutet darauf hin, daß im Spalte lokale Stromdichten und Temperaturen auftreten, bei denen auch das Lösungsmittel zerlegt wird; der entstehende Wasserstoff reduziert den Elektrolyten und die sich bildenden Gasschichten geben zu ähnlichen Leuchterscheinungen den Anlaß, wie sie an der kleinen Elektrode des Wehneltunterbrechers, an Aluminiumelektroden u. a. m. beobachtet wurden[1]).

Kapillarelektrische Erscheinungen an der Grenzfläche flüssig-gasförmig. Oberflächenspannung und elektrische Ladung.

An der Grenzfläche flüssig-gasförmig läßt sich wieder unmittelbar die Frage nach der Einwirkung der Elektrizität auf die Oberflächenspannung prüfen. Und die Verhältnisse liegen einfacher als an der Grenzfläche flüssig-flüssig, da man ja von den Verwicklungen, die die Elektrolyse bedingt, frei ist und rein den Einfluß elektrostatischer Aufladung verfolgen kann.

Barnett[2]) zeigte aber bei einer einer kritischen Durchmusterung der etwa verwendbaren und von früheren Forschern benutzten Methoden, daß die meisten ungeeignet sind; bei den großen Potentialdifferenzen, die man nötig hat, bedingt die unmittelbare mechanische Wirkung der Elektrizität, Abstoßung von den Gefäßwänden usw. Veränderungen in der Steighöhe, dem Tropfengewicht usf., so daß man aus ihren Werten keinen Schluß auf die Oberflächenspannung ziehen kann. Nur die Methode der Oberflächenwellen (siehe S. 16) ist ziemlich unbedenklich; man kann die Oberfläche der Flüssigkeit als die einer Platte eines Kondensators, eine ihr gegenüberliegende Metallschicht als die andere benutzen und kann Störungen durch Elektrisierung der Gefäßwände u. dergl. vermeiden. Allerdings ist

[1]) Trifft dies zu, so wäre es denkbar, daß eine elektrostenolytische Zelle für elektrische Wellen empfindlich ist.

[2]) Phys. Rev. **6**, 257 (1898).

Digitized by Google

insofern ein direkter elektrostatischer Einfluß zu berücksichtigen, als die gleichgeladenen Wellenberge sich abstoßen und so eine scheinbare Verkleinerung der Oberflächenspannung bedingen; dieser Einfluß läßt sich aber in Rechnung setzen. Es ergaben dann die sorgfältigen Versuche von Barnett und Merritt[1]), daß die Oberflächenspannung durch die elektrostatische Aufladung innerhalb der Fehlergrenzen nicht verändert worden war.

Hieraus möchte man wohl folgern dürfen, daß die rein elektrostatische Betrachtung von Lippmann und Helmholtz für die Grenzfläche Quecksilber-Elektrolytlösung nicht zutreffen kann, und daß es hier die in der Grenzschicht sich abspielenden elektrolytischen Vorgänge sind, die die große Veränderung der Grenzflächenspannung bedingen.

Potentialsprünge an der Grenzfläche Flüssigkeit-Gas.

Wenn auch keine elektrostatische Beeinflußbarkeit der Oberflächenspannung zu beobachten ist, so ist damit nicht gesagt, daß an der Grenzfläche Flüssigkeit-Gas nicht gleichfalls Potentialsprünge vorkommen können, ähnlich wie sie an anderen Grenzflächen auftreten. Auch dort kann eine mit stofflichen Veränderungen verknüpfte Elektrizitätsverteilung vor sich gehen, wie sie am typischsten an Metallelektroden bekannt ist. Es sind eine beträchtliche Anzahl Versuche dafür bekannt, daß dies der Fall ist.

Schon eine Untersuchung von Bichat und Blondlot[2]), die zur Bestimmung von Flüssigkeitspotentialsprüngen unternommen wurde, und bei der die Anordnung so getroffen war, daß eine Grenzfläche Flüssigkeit-Luft zwischen den Elektroden zu liegen kam, führte zum Ergebnis, daß an dieser Grenzfläche Potentialsprünge anzunehmen seien. Kenrick[3]) hat dann dieselbe Versuchsmethode angewandt, um solche Potentialsprünge Flüssigkeit-Gas zu messen. Wenn man in zwei isolierte Flüssigkeiten A und B Elektroden taucht und etwa mit einem Quadrantenelektrometer ihr Potential gegeneinander bestimmt, so enthält dies Potential auch die Sprünge an den Grenzflächen Flüssigkeit A - Luft, Flüssigkeit B - Luft. Undefiniert bleibt aber so das Potentialgefälle im Luftraum zwischen den beiden Flüssigkeiten. Dies läßt sich verbessern, wenn man die beiden Flüssigkeitsoberflächen möglichst nahe aneinander rückt und der einen dasselbe Potential erteilt, wie es die zwischenliegende

[1]) Phys. Rev. **10**, 65 (1900).
[2]) Journ. de phys. (2) **2**, 548 (1883).
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 625, (1896).

Digitized by Google

Luftschicht hat. Man erreicht beides, indem man die eine Flüssigkeit an den Wänden eines Rohres herunterrieseln läßt, während die andere in der Mitte des Rohres tropft. Bekanntlich nimmt eine tropfende Flüssigkeit das Potential der umgebenden Luft an.

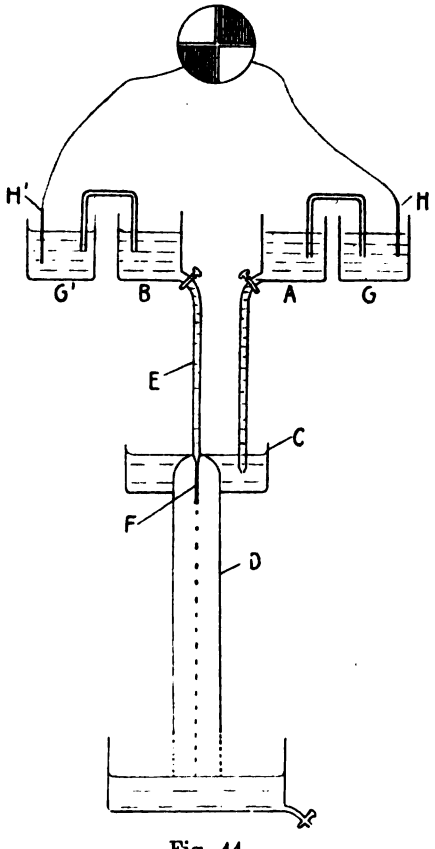


Fig. 44.

Die Anordnung Kenricks war demgemäß die folgende (Fig. 44): Die isolierten Gefässe A und B enthielten die Flüssigkeiten A und B; A floß in den Becher C und rieselte an den Wänden des Rohres D hinab, während B durch das Rohr E und die Spitze F tropfte. A und B waren durch Heber mit den mit norm.-KCl-Lösung gefüllten Gefässen G und G' verbunden, in welche die Normalelektroden H und H' tauchen; diese standen je mit den Quadrantenpaaren eines Elektrometers in Berührung. Man mißt also den Potentialunterschied der Kette:

norm. KCl-Lös. / Flüssigkeit A / Luft / Flüssigkeit B / norm. KCl-Lös.;

bestimmt man außerdem die E. M. K. der Kette

norm. KCl-Lös. / Flüssigkeit A / Flüssigkeit B / norm. KCl-Lös.

und kennt man den Flüssigkeitspotentialsprung Flüssigkeit A / Flüssigkeit B, so bleibt durch Subtraktion der Doppelpotentialsprung Flüssigkeit A / Luft / Flüssigkeit B übrig. Dieser müßte null sein, wenn keine Potentialdifferenzen an den Grenzflächen Flüssigkeit-Gas bestände, wenn die Flüssigkeitsoberflächen dasselbe Potential wie die Luft haben, oder wenn die Potentialdifferenz bei allen Flüssigkeiten gleich ist.

Die Versuche von Kenrick berücksichtigen vielleicht nicht ausreichend die Möglichkeit äußerer elektrischer Störungen. Aber da die zu verschiedenen Zeiten und Bedingungen gemessenen Werte

Digitized by Google

gut übereinstimmen und die Ergebnisse in einer einleuchtenden Weise mit anderen Erfahrungen zusammenhängen, darf man ihnen Vertrauen schenken.

Waren die Flüssigkeiten A und B wässerige Lösungen anorganischer Elektrolyte verschiedener Konzentration, so waren die Doppelpotentialsprünge sehr klein und ließen sich nicht übersichtlich mit anderen Eigenschaften derselben verknüpfen; allgemein war nur, daß die verdünnte Lösung positiv gegen die konzentrierte war.

Sehr merkbare und charakteristische Doppelsprünge wurden aber mit oberflächenaktiven Stoffen wie Essigsäure, Buttersäure usw. erhalten. Die Versuche wurden so angestellt, daß zu einer bestimmten Lösung eines starken Elektrolyten (norm. KCl-Lösung) die genannten Stoffe zugesetzt wurden, und diese Lösung gegen eine eines anorganischen Elektrolyten gemessen wurde (in ähnlicher Weise hat ja Gouy seine Elektrokapillarkurven aufgenommen S. 187). Es zeigte sich ein sehr deutlicher Parallelismus zwischen der Erniedrigung des σ der Salzlösung durch die oberflächenaktiven Stoffe und der Größe der Doppelsprünge, wie die nachfolgende Tabelle lehrt; in ihr sind die Doppelpotentialsprünge ε angeführt, die die aktive Lösung (also norm. KCl-Lösung + c-mol. Essigsäure usw.) gegen eine reine norm. KCl-Lösung gaben, außerdem die Änderungen $\Delta\sigma$ der Oberflächenspannung gegen die der reinen KCl-Lösung, deren $\sigma = 77{,}1$ war. Die Temperatur war die des Zimmers.

Tabelle 64.

Lösung	c $\left(\frac{\text{Millimol}}{\text{Liter}}\right)$	ε (Volt)	$\Delta\sigma$ $\left(\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}\right)$
Äthylalkohol	10	+ 0,005	0,98
Essigsäure	10	+ 0,030	2,6
Buttersäure	10	+ 0,095	7,4
Amylalkohol	10	+ 0,16	15
Äthylbenzoat	1	+ 0,35	4,9

Eine gesättigte Kampferlösung (etwa 1 $^0/_{00}$) gab ein ε von 0,55 Volt und ein $\Delta\sigma$ von 20 dyn/cm. Schwefelsäure und Ameisensäure in ähnlicher Weise zugesetzt, gaben kleine ε von entgegengesetztem Zeichen.

Die Konzentrationsfunktion erinnert lebhaft an die bei den elektrokinetischen Vorgängen beschriebenen; das ε steigt bei kleinen Konzentrationen des aktiven Stoffes sehr steil an, um dann ziemlich konstant zu bleiben. Fig. 45 gibt einige Beispiele dieser ε-c-

Digitized by Google

Kurven. Man vergleiche den ähnlichen Verlauf der ε-c-Kurven bei den elektroendosmotischen Versuchen Perrins (S. 236 u. 238) und den Versuchen von Chanoz (S. 217).

Alles drängt, wie man sieht, zu der Annahme, daß man es hier mit einem durch die Adsorption bedingten Potentialsprung zu tun hat. Da, wie später (S. 257) sich ergeben wird, Gründe vorliegen, die Potentialdifferenz an der Grenzfläche starker Elektrolyte gegen Luft als klein anzusetzen, so dürfte das beobachtete ε wesentlich gleich der Potentialdifferenz an der Grenzfläche der aktiven Lösung

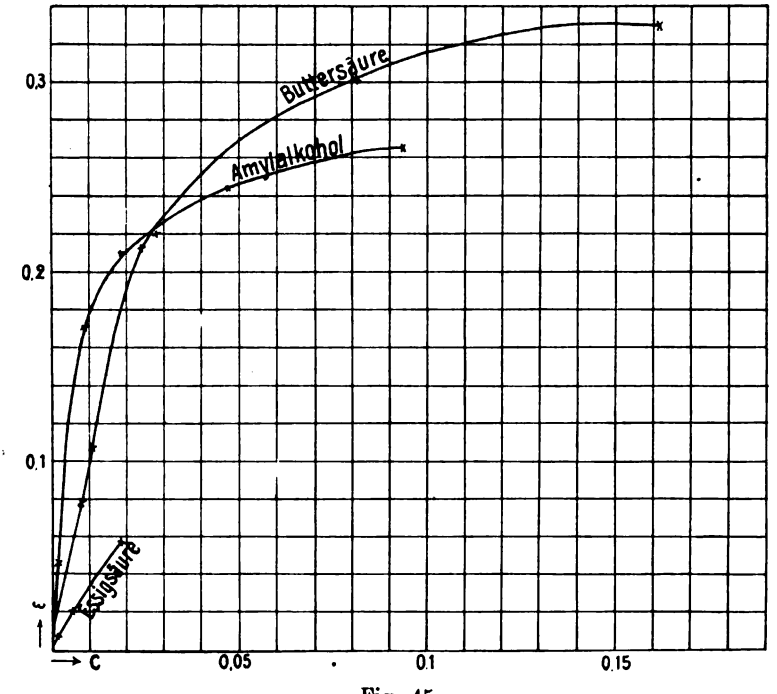


Fig. 45.

sein. Der Sinn der letzteren wird nun auch durch die Adsorption verständlich. Man erinnere sich, daß eine große Anzahl Stoffe (organische Säuren und Basen, Farbstoffe usw.) sowohl für die Grenzfläche flüssig-gasförmig wie für die Grenzfläche fest-flüssig aktiv sind (S. 161), daß aber vor allem bei den anorganischen Stoffen gewisse Unterschiede bestehen: zwar sind anorganische Salze in beiden Fällen indifferent und Säuren schwach aktiv, dagegen werden die Basen an der festen Grenzfläche merklich adsorbiert, während sie das σ des Wassers gegen Luft etwas erhöhen, an dieser Grenzfläche also inaktiv sein müssen.

Digitized by Google

Bei den Versuchen Kenricks handelt es sich in erster Reihe um Stoffe mit aktivem Anion, bezw. um solche, die aktive Anionen zu bilden geneigt sind; die äußere Seite der Doppelschicht wird negativ gegen die in der Flüssigkeit liegende, was ja beobachtet wurde. Schon bei Säuren mit schwach adsorbierbarem Anion (Schwefelsäure, Ameisensäure) macht sich das H·ion bemerkbar, und es tritt ein ε von entgegengesetztem Zeichen auf; erst recht wird dies voraussichtlich bei basischen Farbstoffen, Salzen von Aminen u. dergl. der Fall sein.

Noch eine Beobachtung Kenricks wird nach früher Mitgeteiltem verständlich: bei Buttersäure- und Äthylbenzoatlösungen vor allem bestand ein merklicher Potentialunterschied, wenn man die aktive tropfende Lösung gegen dieselbe aktive rieselnde maß, was bei anderen Lösungen nie beobachtet wurde. Der Sinn war derart, als ob die tropfende Lösung nicht Zeit gehabt hätte, ihre Potentialdifferenz auszubilden. Es entspricht dies ganz den Beobachtungen an schwingenden Strahlen (S. 55—56), also der Tatsache, daß die dynamische Spannung von der statischen verschieden ist, und daß es merkliche Zeit erfordert, bis sich das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat.

Kenrick hat viele Versuche in anderen Gasen angestellt (Leuchtgas, Wasserstoff), ohne deutliche Unterschiede gegen Luft zu finden.

Von anderen Erscheinungen, die auf eine Doppelschicht an den Grenzflächen flüssig-gasförmig hinweisen, seien noch elektrokinetische Versuche Quinckes[1]) erwähnt. Er beobachtete, daß Blasen von Luft, Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure in Wasser zum positiven Pol, in Terpentinöl zum negativen wandern, ganz ähnlich wie suspendierte feste Teilchen.

Die Wasserfallelektrizität.

Eng verwandt mit den eben beschriebenen Erscheinungen sind elektrische Vorgänge, die bei dem Auftreffen von Flüssigkeitsstrahlen oder -tropfen auf Flüssigkeitsoberflächen stattfinden. Läßt man z. B. Wasser auf einer Wasseroberfläche zerstieben, so erweist sich die umgebende Luft, mit einem geeigneten Elektroskop (Tropfen- oder Flammenkollektor) untersucht, als negativ elektrisch; die entsprechende Menge positiver Elektrizität findet sich in der Flüssigkeit und läßt sich erkennen, wenn man das isoliert auf-

[1]) loc. cit. S. 224.

Digitized by Google

gestellte Auffangegefäß etwa mit einem Quadrantenelektrometer verbindet. Fig. 46 zeigt eine geeignete Versuchsanordnung zum quantitativen Verfolgen der Erscheinung: die Flüssigkeit fließt aus dem Gefäß A, das sich in dem isoliert an Seidenfäden aufgehängtem Metallgehäuse B befindet, als Strahl innerhalb des Drahtnetzzylinders C in die Schalen D und E, welche in der auf isolierten Stützen ruhenden Metallwanne F stehen. Das ganze isolierte System A, B, C ... F wird mit einem Quadrantenelektrometer verbunden. Ein großes, geerdetes Drahtnetzgehäuse schützt vor äußeren elektrischen Störungen.

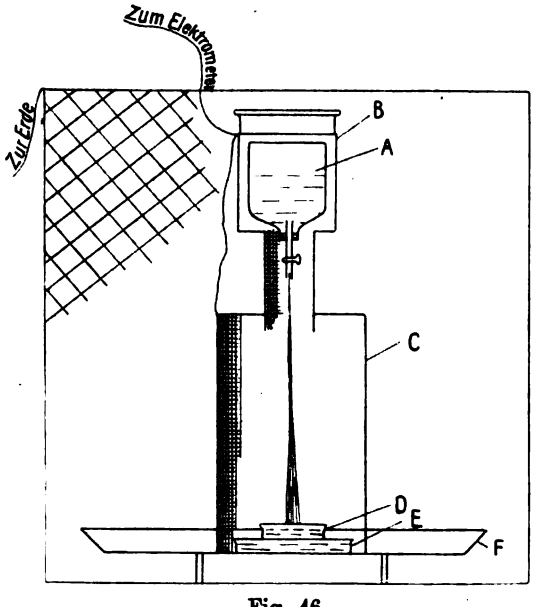


Fig. 46.

Lenard [1]), der diese Vorgänge zuerst eingehend untersucht hat, wies durch ausgezeichnete Versuche eindeutig nach, daß das Auftreffen der Flüssigkeit auf die Oberfläche und die dadurch bewirkte Trennung der auf der Oberfläche haftenden Luftschicht von der Flüssigkeit die Trennung der Elektrizitäten bedingt. Es ist deshalb gleichgültig, auf was für eine Unterlage die Flüssigkeit auftrifft, wenn diese nur mit ihr benetzt ist: tieferes Eindringen der fallenden Flüssigkeit verringert die Wirkung, weil Gas mitgerissen wird usw.

Die Vorgänge erinnern zunächst an die elektrokinetischen Erscheinungen, bei denen ja auch durch mechanische Eingriffe eine Trennung der Elektrizitäten, ein Zerreißen einer Doppelschicht an einer Grenzfläche eintritt. Die Verhältnisse liegen hier nur dadurch viel verwickelter, daß man es nicht mit den scharf gekennzeichneten elektrolytischen Ionen zu tun hat, sondern mit der ganzen Mannigfaltigkeit der Elektrizitätsträger in Gasen. So hat sich heraus-

[1]) Wied. Ann. **46**, 584 (1892); siehe weitere Literatur bei Kähler, Drud. Ann. **12**, 1119 (1903).

Digitized by Google

gestellt, daß nicht etwa nur Träger einer Art im Luftraum entstehen, wie beim Wasser bloß negative, sondern daß bei vielen Flüssigkeiten sowohl positive wie negative Träger im Luftraum auftreten. Bilden sie sich in gleicher Menge, so verrät sich der elektrische Effekt nicht in einer Trennung der Elektrizitäten, sondern er äußert sich erst darin, daß die vom Wasserstrahl fortgetriebene Luft sowohl ein positiv wie ein negativ geladenes Elektroskop entlädt.

Obwohl nur wenige Fälle so eingehend untersucht worden sind, daß man zu sagen vermöchte, wie groß die Zahl der erzeugten Träger ist, und in welchem Verhältnis sie zu einander stehen, so verdient doch die kapillarchemisch interessante Tatsache besprochen zu werden, wie stark kleine Zusätze gelöster Stoffe u. dergl. die Erscheinung beeinflussen.

Es handelt sich im folgenden zunächst nur um wässerige Lösungen. Während sich reines Wasser, wie gesagt, positiv lädt, und die Luft vor allem negative Träger enthält, genügt ein geringer Zusatz von Na Cl (1,9 Millimol im Liter), um jede Trennung der Elektrizitäten zum Verschwinden zu bringen. Dies beruht, wie Kähler[1]) zuerst gezeigt hat, nicht darauf, daß hierbei keine Träger entstehen; es entstehen zwar etwas weniger wie im reinen Wasser, aber vor allem positive und negative in gleicher Menge. Bei größeren Na Cl - Konzentrationen überwiegen die positiven Träger: das Wasser ist negativ gegen die Luft geladen.

Ähnlich verhalten sich die meisten anderen anorganischen Elektrolyte: schon ganz geringe Konzentrationen genügen, um die Trennung der Elektrizitäten aufzuheben; ob bei größeren Konzentrationen negative Ladung des Wassers eintritt oder keine merkliche Trennung der Ladungen, ist anscheinend von Stoff zu Stoff sehr verschieden. Bei Säuren beobachtet man meist eine ausgesprochen negative Ladung der Flüssigkeit, während bei Alkalien in einem weiten Konzentrationsbereich die positive Ladung bestehen bleibt.

Ganz besonders überraschend ist das Verhalten einiger saurer und basischer Farbstoffe; und zwar handelt es sich um solche, die man als so gut wie richtig gelöst ansehen darf (siehe S. 77—78). Schon winzige Konzentrationen von basischen Farbstoffen, wie Fuchsin, Methylviolett u. a. genügen, um die ursprünglich positive Ladung des Wassers ins Negative umschlagen zu lassen; umgekehrt erhöhen saure Farbstoffe wie Eosin, Fluorescein u. a. die positive Ladung

[1]) loc. cit. S. 256.

Digitized by Google

bis bei einer verhältnismäßig kleinen Konzentration ein Maximum erreicht wird. Die nachfolgende Tabelle — einer Untersuchung von Rohde[1]) entnommen — gibt ein Bild von diesen Einflüssen; es sind in ihr die Elektrometerausschläge in Volt pro Minute bei verschiedener Konzentration einer Fuchsinlösung angegeben; die Anordnung glich der in Fig. 46 dargestellten, es handelt sich also um die Ladung der Flüssigkeit.

Tabelle 65.

Konzentration der Fuchsinlösung. Gramm im Liter	Ausschläge in $\frac{\text{Volt}}{\text{Minuten}}$
$\frac{1}{\infty}$	+ 5,86
0,000058	+ 3,36
0,000116	— 4,40
0,000232	— 6,79
0,000812	— 8,79
0,00209	— 6,59

Den sauren Farbstoffen gleichen im Verhalten Stoffe wie Phenol u. a. m., den basischen dürften Salze der Amine ähnlich sein.

Auch zwischen Oxydations- und Reduktionsmitteln besteht ein eigentümlicher Gegensatz: Stoffe wie Chromsäure, Wasserstoffperoxyd, Kaliumpermanganat u. a. m. laden das Wasser negativ, Hydrochinon u. a. positiv.

Das Wasser wird also positiv geladen, wenn stark adsorbierbare Anionen (OH'-ion, Farbstoffanionen u. a.) und Reduktionsmittel im Wasser gelöst sind, dagegen negativ bei stark adsorbierbaren Kationen (H'-ion, Farbstoffkationen u. a.) und Oxydationsmitteln.

Man sieht, der Sinn der Ladung läßt sich wieder wie bei den Versuchen von Kenrick erklären, wenn man annimmt, daß die Doppelschicht ganz innerhalb der Flüssigkeit liegt, also derart, daß sich die äußere Schicht etwa an der Grenze Flüssigkeit—Gas befindet, während die innere ganz in die Flüssigkeit zu legen ist. Stark adsorbierbare Anionen werden die äußere Schicht negativ laden, die Flüssigkeit also positiv lassen, stark adsorbierbare Kationen wirken umgekehrt. Reduktionsmittel geben negative Ladungen ab; sie haben also im Wasser gelöst das Bestreben, die äußere Schicht negativ zu laden, Oxydationsmittel sind das Gegenstück dazu.

[1]) loc. cit. S. 79.

Digitized by Google

Es läßt sich beinahe das Verhalten verschiedener Gase voraussagen: Reduktionsmittel im Gasraume laden die innere Schicht (also der Flüssigkeit) negativ, Oxydationsmittel positiv. In der Tat fand J. J. Thomson[1]), daß Wasser in einer Sauerstoff- und Chloratmosphäre positiv war, ganz schwach negativ in Wasserstoff. Bemerkenswerterweise war in einer Wasserdampfatmosphäre keine Trennung der Elektrizitäten zu erkennen.

Die große Empfindlichkeit für sehr geringe Zusätze erschwert das sichere Erkennen eines Ladungssinns; deshalb läßt sich nicht viel Endgültiges über das Verhalten verschiedener Flüssigkeiten sagen, da auf ihre Reinheit kaum hinreichend geachtet wurde. Nach Lenard[2]) lädt sich außer Wasser noch Quecksilber stark positiv, Terpentinöl ausgesprochen negativ, klein sind die Ladungen für Petroleum, Äther, Schwefelkohlenstoff, klein und sehr schwankend für Äthylalkohol. Versuche von Eve[3]) stimmen nur in groben Umrissen mit diesen Angaben überein. Beachtenswert ist, daß nach seinen Versuchen Alkohol und verwandte Stoffe mehr Träger erzeugen als Wasser, aber man beobachtet keine Trennung der Elektrizitäten, da sie in gleicher Menge erzeugt werden.

Variiert man sowohl die Flüssigkeit (sei es das Lösungsmittel oder den gelösten Stoff) wie das Gas, so lagern sich die Wirkungen in erster Linie additiv übereinander: in einer Wasserstoffatmosphäre ist nur die in Luft stark positive Eosinlösung positiv, alle anderen Lösungen sind negativ, und die am stärksten, die schon in Luft negativ sind.

Einen quantitativen Vergleich der Versuche anzuführen, wäre verfrüht, da erst die Kenntnis der gebildeten Mengen von Elektrizitätsträgern entscheidet, wie weit zwei Zustände bei verschiedenen Lösungen u. dergl. wirklich vergleichbar sind.

Es fragt sich nur noch: welchem Potential der Doppelschicht entspricht die bei dem Auffallen der Tropfen freigemachte Elektrizitätsmenge? Die verschwindende Flüssigkeitsoberfläche läßt sich aus der Tropfengröße, die freigemachte Elektrizitätsmenge aus dem Elektrometerausschlag berechnen. Lenard fand, daß auf 1 qcm verschwundener Oberfläche etwa $2 \cdot 10^{-12}$ Coulombs kommen. Betrachtet man die Doppelschicht als einen Kondensator, dessen Abstand 10^{-7} cm ist, so ergibt sich ein Potential $\varepsilon = 2{,}4 \cdot 10^{-6}$ Volt.

[1]) Phil. Mag. (5) **37**, 341 (1894).
[2]) loc. cit. S. 256.
[3]) Phil. Mag. (6) **14**, 382 (1907).

Digitized by Google

Die Vereinigung von Strahlen, Tropfen und Blasen unter dem Einfluß elektrischer Kräfte.

Hat diese Erscheinung auch unmittelbar nichts mit einer Veränderung der Oberflächenspannung zu tun, so hat sie voraussichtlich soviel Bedeutung für die Theorie der Fällung kolloider Lösungen, daß sie nicht unbesprochen bleiben darf. Der Vorgang, um den es sich handelt, kann sich in der verschiedensten Form zeigen: wenn man zwei Seifenwasserlamellen mit einem gewissen Druck aneinanderpreßt, so vereinigen sie sich nach längerer oder kürzerer Zeit; erteilt man der einen einen kleinen Potentialunterschied gegen die andere, so vereinigen sie sich viel rascher; schon bei mäßigen Werten der Potentialdifferenz augenblicklich[1]). Zwei dicht nebeneinander aus einer Wand horizontal austretende Flüssigkeitsstrahlen pflegen nicht bei einer Berührung ohne weiteres zusammenzufließen, sondern prallen meist voneinander ab; auch hier bewirkt ein kleiner Potentialunterschied das Zusammenfließen[2]). Trotzdem die Oberflächenspannung die gesonderten Flüssigkeitsmassen zu vereinigen strebt, wirkt dem der Umstand entgegen, daß die letzte trennende Luftschicht nur schwer herausgepreßt wird. Dies hat seine Ursache darin, daß, wenn der Raum, in dem sich die Luft bewegen soll, sehr eng wird, die innere Reibung der Luft immer mehr und mehr eine rasche Bewegung hemmt; diese dünnen Luftschichten verhalten sich daher so, als wären sie in einem ringsgeschlossenen Raum, d. h. als elastische Kissen wie beim Leidenfrostschen Phänomen. Die Richtigkeit dieser Anschauung wird dadurch gezeigt, daß sich die beiden aneinander prallenden Strahlen elektrisch als voneinander isoliert erweisen, und daß man durch Interferenzversuche die Existenz der trennenden Luftschicht bei sich berührenden Seifenblasen dartun kann.

Nun beschleunigt ein kleiner mechanischer Druck das Herausfließen der Luft, und aus dem gleichen Grund wirken Potentialunterschiede. Kaiser[1]) preßte eine Seifenblase gegen eine Seifenwasserlamelle und bestimmte die Größe der Berührungsfläche und die Dicke der trennenden Luftschicht. Berechnete er dann bei bekannter angelegter Potentialdifferenz die Anziehung, so ergaben sich Werte von etwa 50 dyn, wie sie sich auch bei Anwendung mechanischer Drucke als wirksam erwiesen hatten. Es setzt die E. M. K.

---

[1]) Boys, Phil. Mag. (5) **25**, 409 (1888); E. Kaiser, Wied. Ann. **53**, 667 (1894).

[2]) Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **28**, 406 (1879); **34**, 130 (1882).

Digitized by Google

eines Daniellelements die Zeit der Vereinigung von Blase und Lamelle auf ein Drittel herab, und dementsprechend wirken noch kleinere E. M. K. sehr deutlich ein. Bei der Vereinigung zweier Strahlen brachten $^1/_2$—$^3/_4$ Volt Potentialdifferenz eine Wirkung hervor.

Zu dieser Gruppe von Erscheinungen gehört noch der gleichfalls von Rayleigh[1]) untersuchte Einfluß der Elektrizität auf das Zerfallen eines Flüssigkeitsstrahles in Tropfen. auf das Rollen von Tropfen auf Flüssigkeitsoberflächen (Kaiser[2]) u. a. m.

Ohne weiteres leuchtet ein, daß zufällige Verunreinigungen, Stäubchen usw. diese Erscheinungen stark beeinflussen müssen. Nicht nur, daß elektrische Verschiedenheiten dadurch hineingebracht werden: an jeder solchen hervorragenden Stelle ist der Abstand der Flüssigkeitsmassen verkleinert, es tritt Spitzenwirkung ein usw., so daß elektrische Kräfte dort besonders wirksam sind. Rayleigh konnte zeigen, daß die häufig beobachtete zufällige Vereinigung zweier Strahlen — die sonst elektrischer Kräfte dazu bedurften — vor allem durch den in der Flüssigkeit vorhandenen Staub bedingt war.

Es könnte merkwürdig scheinen, daß die Elektrizität auch bei dem Zerfallen eines einzigen Flüssigkeitsstrahles in Tropfen von Einfluß ist; denn man möchte annehmen, daß, wenn man einen geladenen Körper dem Strahl nähert, alle Tropfen gleichsinnig elektrisiert werden, also sich abstoßen, nicht vereinigen. Nun erklärt sich aber das Zerfallen des Strahles in Tropfen daraus, daß die verschiedenen Tropfen, die entstehen, nicht völlig gleich groß sind und sich nicht gleich rasch bewegen; dies bedingt, daß sie zusammenprallen und sich abstoßen. Ein elektrisierter Körper beeinflußt die verschiedenen Tropfen nicht völlig gleich, sondern es entstehen je nach dem Abstand der Tropfen von dem Elektrizitätserreger, ihrer Größe usw. differentiale Potentialunterschiede, die die Vereinigung der Tropfen bedingen. Bei großen elektrischen Erregungen fallen diese Unterschiede in der Aufladung fort, und der Strahl zerfällt wieder.

Mit der Asymmetrie, die darnach Voraussetzung für das Phänomen ist, hängt wohl zusammen, daß es nach Rayleigh etwas ausmacht, ob man plötzlich oder allmählich elektrisiert (dies gilt auch für die Vereinigung zweier Flüssigkeitsstrahlen): im ersten

[1]) loc. cit. S. 260.
[2]) loc. cit. S. 260.

Digitized by Google

Fall tritt eine starke Wirkung ein, im letzteren nicht. Es liegt dies wohl daran, daß, wenn der Strahl in ein allmählich stärker werdendes elektrisches Feld gerät, er Zeit hat, sich gleichmäßig aufzuladen, die entstehenden Tropfen sind daher schon ziemlich gleich stark elektrisiert: die Asymmetrie ist geringer, als wenn bei einer plötzlichen Elektrizitätserregung die Tropfen je nach Abstand und Geschwindigkeit verschieden stark aufgeladen werden.

Da nach den Versuchen von Kenrick (S. 253) gerade die oberflächenaktiven Stoffe auch kapillarelektrisch wirksam sind, so ist es nicht zu verwundern, daß sie das Zusammenfließen von Tropfen und Strahlen beeinflussen; Rayleigh[1]) erwähnt Versuche, aus denen hervorgeht, daß Fettsäuren und Milch in auffallender Weise die Vereinigung zweier Flüssigkeitsmassen begünstigen. Eine Untersuchung der hier wirksamen Stoffe wäre von großem Interesse, vor allem möchte man wieder die bei der Wasserfallelektrizität so aktiven Farbstoffe nach dieser Seite hin kennen lernen.

Daß bei starker Elektrisierung von neuem ein Zerfallen eines Strahles in Tropfen eintritt (siehe S. 261), ist nicht erstaunlich. Die mechanische Wirkung einer Elektrisierung strebt ja der Oberflächenspannung entgegen (siehe S. 186 u. 251) und bedingt so, daß bei einer elektrisierten Flüssigkeit das System mit der kleinsten Oberfläche nicht ohne weiteres das stabilste ist. Es kann unter Umständen bei gegebener Oberfläche und Dichte der Ladung die Oberflächenspannung nicht groß genug sein, um dem Bestreben der Elektrisierung, die Teilchen der Flüssigkeit voneinander zu entfernen, die Wage zu halten. Dann tritt eine Oberflächenvergrößerung, also ein Zerfall in kleinere Tropfen oder eine Entladung durch Bildung von Flüssigkeitsspitzen ein, bis die Oberflächenspannung der Elektrisierung wieder das Gleichgewicht halten kann.

Kapillarelektrische Erscheinungen an der Grenzfläche fest-gasförmig. Die Reibungselektrizität.

Kapillarelektrische Versuche, die wirklich die Grenzfläche festgasförmig betreffen, sind kaum bekannt. Man hat so gut wie nie etwa reibungselektrische Versuche mit sehr sorgfältig getrockneten festen Stoffen in völlig trocknen Gasen angestellt. Ist aber Wasser nicht auf das Ängstliche ausgeschlossen, so muß jede feste Oberfläche als mit einer adsorbierten Wasserhaut bedeckt angesehen werden, und da das Wasser dank seiner großen Dielektrizitäts-

[1]) Proc. Roy. Soc. **34**, 130 (1882).

Digitized by Google

konstanten ein elektrisch so überaus aktiver Stoff ist, laufen alle Erscheinungen, die man an freien festen Oberflächen beobachtet, auf Phänomene hinaus, die durch das Wasser bedingt sind.

Es mögen hier nur kurz die Erscheinungen der Reibungselektrizität besprochen werden, da sie ihrem Wesen nach durchaus „elektrokinetisch" sind und große Ähnlichkeit mit früher besprochenen elektrokinetischen Erscheinungen zeigen.

Die eingehendste neuere Untersuchung dieser Art verdankt man Knoblauch,[1]) der vor allem auch darauf achtete, daß das Reiben unter vergleichbaren Bedingungen vor sich ging. Er benutzte Platten des einen festen Stoffes, auf den der andere pulverförmig gestreut wurde; durch Drehen der Platte ließ er das Pulver abfallen, und zwar glitt es entweder von selbst herab oder wurde abgeklopft. Die am Elektrometer beobachtete Ladung der Platte war in beiden Fällen wesentlich die gleiche.

Seine Ergebnisse lassen sich dahin zusammenfassen: Platten aus Stoffen, die weder merkbar sauer noch basisch sind (Platin, Paraffin), wurden ausgesprochen positiv geladen durch organische Säuren, ausgesprochen negativ durch basische Farbstoffe. Bei diesen sind die untersuchten Fälle sehr zahlreich und die Ergebnisse recht einsinnig. Negativ scheinen noch zu laden andere basische organische Stoffe (Amidol, Metol) und Basen (Baryumhydroxyd, Natronkalk). Anorganische Salze gaben keine einsinnigen Resultate.

Ein Stoff, dessen Oberfläche ausgesprochen alkalisch reagiert wie Glas, lädt sich gegen weitaus die meisten Stoffe positiv, nur die stark negativ ladenden Stoffe wie die basischen Farbstoffe erzeugen auch hier unter Umständen negative Ladung.

Ein Stoff, dessen Oberfläche merkbar sauer reagiert wie Schwefel, lädt sich gegen weitaus die meisten Stoffe negativ; nur die stark positiv ladenden Stoffe wie einige organische Säuren (Benzoesäure, Salizylsäure) erzeugen auch hier eine positive Ladung.

Die Deutung der Vorgänge wird nun dadurch sehr erschwert, daß man nicht recht entscheiden kann, welche Doppelschicht eigentlich durch das Reiben zerrissen wird. Drei Möglichkeiten sind gegeben:

1. Stoff A berührt wirklich Stoff B, und es wird die Doppelschicht zwischen beiden zerrissen; dies ist überaus unwahrscheinlich und kann ausgeschaltet werden.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, 225 (1902).

Digitized by Google

2. die den Stoff A umhüllende Wasserhaut berührt die den Stoff B umhüllende Wasserhaut; es tritt eine bestimmte Verteilung der beiderseitigen Ionen ein; beim Reiben zerreißt die Wasserhaut zwischen A und B.
3. man könnte noch an ein Mitreißen der in der Nähe der Berührungsstelle beider Stoffe befindlichen Luft von der adsorbierten Flüssigkeitsoberfläche denken.

Unzweideutig geht aus den Versuchen hervor, daß die stark adsorbierbaren Kationen und Anionen ($H^{\cdot}$, OH', die der organischen Säuren, der Farbstoffe u. a. m.) eine hervorragende Rolle spielen. Es läßt sich in der Tat auf Grund der Betrachtungen auf S. 245 bis 246 über Adsorptionspotentialsprünge und unter Bevorzugung der Möglichkeit 2. eine ausreichende Erklärung geben.

Nach dem, was auf S. 246 gesagt wurde, muß die benetzende Schicht an einem sauren Körper negativ gegen die äußere sein. Bringt man also einen sauren Stoff B auf die neutrale Platte A, so entspricht deren Flüssigkeitshaut der äußeren Schicht: sie wird also positiv werden und es beim Zerreißen der Haut bleiben. Bei den überaus stark adsorbierbaren Anionen der organischen Säuren wird dies a fortiori gelten.

Das umgekehrte gilt für einen alkalischen Stoff B: die Plattenschicht wird negativ werden müssen. Die basischen Farbsalze verhalten sich deshalb wie die Basen, weil ihre Kationen, weil stark adsorbierbar, an der Farbstoffoberfläche bleiben, die negative Schicht des Adsorptionspotentialsprungs also nach außen gekehrt ist.

Ist die Platte A selbst merkbar sauer oder alkalisch, so dreht sich alles um. Sie lädt sich im ersten Fall negativ, im letzten positiv. Nur wenn der Adsorptionspotentialsprung des Stoffes B den von A überwiegt, wird auch eine saure Platte durch einen aktiven Stoff B positiv, bezw. eine basische negativ. Anorganische Salze verhalten sich hier, wie sonst, indifferent wegen der geringen Verschiedenheit in der Adsorbierbarkeit ihrer Ionen.

Diese Erklärungsweise dürfte der Knoblauchs vorzuziehen sein, der in analoger Weise statt der Adsorptionspotentialsprünge Diffusionspotentiale benutzt: einmal gibt sie auch vom Verhalten der basischen Farbstoffe usw. Rechenschaft; dann verlangt sie nicht, daß diese elektrokinetischen Vorgänge Zeiterscheinungen sind. Hätte man es mit Diffusionspotentialen zu tun, so wäre im Lauf der Zeit ein Verschwinden dieser Wirkungen zu erwarten, wovon keine Andeutung vorhanden ist.

Digitized by Google

Auch die Coehnsche[1]) Hypothese, nach der die Stoffe mit den größeren Dielektrizitätskonstanten sich positiv gegen die mit den kleineren laden, gibt keine Auskunft darüber, weshalb basische und saure Stoffe, organische Farbstoffe und organische Säuren hier, wie bei den elektrokinetischen Versuchen an anderen Grenzflächen, so auffallend hervortreten.

Auf die weitere Literatur über Reibungselektrizität sei hier nicht eingegangen. Die weitaus meisten Beobachtungen stehen mit der eben gegebenen Erklärung im Einklang. Es fehlt aber noch sehr an vergleichbaren oder gar quantitativen Versuchen.

Zum Schluß dieses Abschnitts sei noch bemerkt: mag sich auch die Auffassung über Adsorptionspotentiale noch so sehr ändern, unabhängig von jeder Theorie bleibt das übereinstimmende Verhalten, das eine Reihe von Stoffen (z. B. die basischen Farbstoffe) bei der Adsorption durch Kohle, der Wasserfall- und Reibungselektrizität, ferner — wie man später sehen wird — der Ausfällung kolloider Lösungen und der Beeinflussung ihrer Kataphorese zeigen.

VI. Eigenschaften der Grenzflächenschichten.

Die Dicke der Grenzflächenschicht.

In der vorangehenden Betrachtung hat sich die Frage nach besonderen Eigenschaften der Grenzflächenschichten mehrfach aufgedrängt. Vor allem war es für einige Berechnungen erwünscht zu wissen: wie dick ist die Schicht, in der die durch Adsorption bedingte Konzentrationsänderung statthat.

Hierüber sagte keiner der bisher besprochenen Versuche so, wie er sich der Beobachtung darbot, etwas aus. Es wäre aber nicht schwer gewesen, Adsorptionsversuche in diesem Sinne zu verwenden: man müßte, um die Schichtdicke zu bestimmen, außer der adsorbierten Menge noch die Größe der Oberfläche und die Dichte des adsorbierten Stoffes kennen. Nimmt man letztere vorerst als gleich der des Stoffes in seinen bekannten Zuständen an, so läuft alles schließlich nur darauf hinaus, daß man die Größe der adsorbierenden Fläche feststellt.

So viele Versuche dieser Art ausgeführt worden sind, so wenige gestatten eine halbwegs zuverlässige Berechnung.

[1]) Wied. Ann. **64**, 217 (1898), siehe auch Heydweiller, Wied. Ann. **66**, 525 (1898).

Digitized by Google

So sieht man zunächst am besten von den Adsorptionen von Wasser durch Glas[1]) ab, da hier fraglos noch chemische Wirkungen vor sich gehen (siehe S. 178—179) und da das Verhalten gesättigter Dämpfe nicht ganz einfach ist (siehe S. 177). Auch die Berechnungen von Kayser[2]), Pfeiffer[3]) und Müller-Erzbach[4]) sind sehr bedenklich[5]), ganz abgesehen davon, daß die genannter Forscher nicht ausreichend dafür sorgen, daß die benutzten Adsorbentien völlig trocken sind.

Dagegen verdienen Versuche von Ihmori[6]) berücksichtigt zu werden; dieser bestimmte mit einer sehr feinen Wage die Gewichtszunahme, die Gewichte aus verschiedenen Stoffen in einer feuchten Atmosphäre erfahren. Er fand bei blanken Metallen (Messing, Stahl u. a.) Dickenwerte der oberflächlichen Wasserschicht zwischen 3 und $10 \cdot 10^{-7}$ cm, bei Quarz im Mittel $22 \cdot 10^{-7}$ cm usw.

Zu Werten ähnlicher Größenordnung gelangten Callendar[7]), Schumann[8]) und Bottomley[9]) bei Schätzungen und Messungen der an Glasoberflächen verdichteten Gase (Luft usw.).

Fink[10]) fand, daß an einer Platinoberfläche von 4600 qcm bei 248° 0,0011 g Schwefeltrioxyd adsorbiert werden; nimmt man die Dichte desselben gleich 2, so ergibt sich eine Schichtdicke von $\delta = 1{,}2 \cdot \mu\mu$ ($\mu\mu = 10^{-7}$ cm). Dieser Wert dürfte eher zu klein als zu groß sein, da in dem fraglichen System außer dem Schwefeltrioxyd etwas Sauerstoff und Schwefeldioxyd adsorbiert wurden.

Es fragt sich, wie weit lassen sich diese nicht gerade reichlichen Ergebnisse durch andere Versuche ergänzen. Offenbar ist die Dicke

[1]) So fand z. B. Parks [Phil. Mag. (6) **5**, 517 (1903)] aus eigenen und fremden Versuchen Werte zwischen 70 und $406 \cdot 10^{-7}$ cm für Wasser auf Glas bezw. Kieselsäure.

[2]) Wied. Ann. **14**, 450 (1881).

[3]) loc. cit. S. 110.

[4]) Wied. Ann. **67**, 899 (1899). Bericht. d. Wien. Akad. d. Wissensch. **109**, 9 (1900); **111**, IIa, 684 (1902); Verh. d. deutsch. phys. Gesellsch. **4**, 35 (1902).

[5]) Gegen Kayser und Pfeiffer muß eingewandt werden, daß der Verlauf der $\frac{x}{m}$-p-Kurven sehr wohl für verschiedene Adsorbentien soweit verschieden sein kann, daß das eine bei höherem Drucke mehr adsorbiert wie das andere; man kann nicht daraus schließen, daß Poren verstopft werden. Die Versuchsbedingungen Müller-Erzbachs scheinen zu verwickelt, um eindeutige Schlüsse zu erlauben.

[6]) Wied. Ann. **31**, 1006 (1887).

[7]) Phil. Trans. **178**, 161 (1887).

[8]) Wied. Ann. **27**, 91 (1886).

[9]) Chem. News **51**, 85 (1885).

[10]) Die Kinetik der Kontaktschwefelsäure: Dissertation, Leipzig 1907, S. 52.

Digitized by Google

der adsorbierten Schicht dadurch definiert, daß in dieser Dicke die betreffende Phase nicht die Eigenschaften der Phase als Masse besitzt, sondern durch die Nachbarschaft der anderen Phasen verändert ist. Man könnte diese Aufgabe im allgemeinsten Fall dadurch lösen, daß man zusieht, ob sich die Eigenschaften einer Phase, die sich zwischen zwei anderen Phasen befindet, bei zunehmender Verminderung ihrer Dicke von einer bestimmten Dicke an ändern. Die kritische Dicke muß gleich der doppelten Dicke δ der adsorbierten Schicht sein, die man zweckmäßig als Übergangsschicht bezeichnet; diese Dicke δ ist nach dem, was auf S. 7 entwickelt wurde, gleich dem Radius der molekularen Wirkungssphäre.

Ob die durch Adsorptionsversuche bestimmten Schichtdickenwerte mit den auf diesen anderen Wegen erhaltenen übereinstimmen, ist nicht ohne weiteres gesagt. Bei den oben erwähnten Versuchen nimmt man die Dichte als konstant an und würde so bei verschieden großen adsorbierten Mengen auch verschieden große Schichtdicken berechnen. Man sieht also, daß man auf diesem Wege gar nicht notwendig zu einer bestimmten Grenzdicke gelangt, sondern etwa bei kleinen adsorbierten Mengen auch viel kleinere Dicken finden kann. Nun ist es ja wohl wahrscheinlicher, daß das Dichtegefälle bei verschieden großen adsorbierten Mengen verschieden ist, die Dicke vielleicht dieselbe bleibt, aber rechnerisch läßt sich diese Anschauung vorerst schwer einführen. Es laufen daher alle Überlegungen zunächst nur auf eine Schätzung der Größenordnung hinaus.

Auf die aus vielen Gründen nicht ganz sicheren Versuche Quinckes[1]) soll nicht eingegangen werden.

O. Wiener[2]) stellte sehr dünne Silberspiegel her und bestimmte die Phasenänderung, die das Licht bei der Reflexion erfährt, in ihrer Abhängigkeit von der Schichtdicke. Fig. 47 gibt ein Bild dieser Abhängigkeit für ein Licht von der Wellenlänge von 455 $\mu\mu$. Von einer gewissen Schichtdicke an wird die Phasenänderung konstant, im betrachteten Fall von einer Dicke von etwa 3 $\mu\mu$ an, bei anderen Wellenlängen von etwa 10—12 $\mu\mu$ an. So groß wäre also die doppelte Dicke der Übergangsschicht und die einfache δ wäre etwa gleich 5 $\mu\mu$. Die dünnste Silberschicht, die sich in ihrem optischen Verhalten von dem sie tragenden Glimmerblatt überhaupt optisch unterscheiden ließ, hatte eine Dicke von $\tau = 0{,}2$ $\mu\mu$. Diese

[1]) Pogg. Ann. **137**, 402 (1869).

[2]) Wied. Ann. **31**, 629 (1887); siehe ferner auch Königsberger und Bender, Drud. Ann. **26**, 763 (1908).

Digitized by Google

kleinste Dicke τ, in der ein Stoff noch seine Eigenschaften in irgend einer Weise erkennen läßt, dürfte durchaus von der Dicke δ zu unterscheiden sein.

Zu ganz ähnlichen Werten gelangte Vincent[1]); er bestimmte den Widerstand verschieden dünner, auf Glas niedergeschlagener Silberschichten, deren Dicke auf optischem Wege gemessen wurde, nachdem das Silber in Jodsilber verwandelt worden war. Unterhalb eines Wertes von 50 $\mu\mu$ sinkt die spezifische Leitfähigkeit rasch auf sehr viel kleinere Werte: hier wäre also kein Silber mehr in Masse vorhanden, sondern nur die beiden Übergangsschichten, deren Leitfähigkeit von der des massiven Silbers verschieden ist.

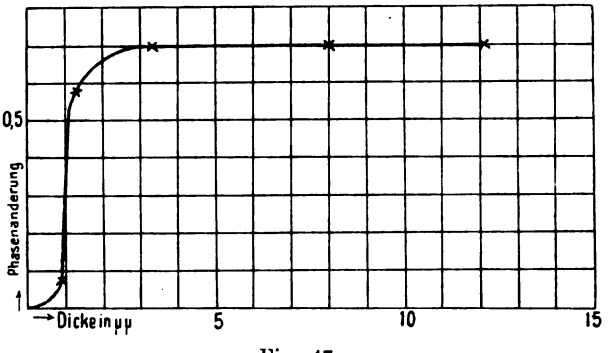


Fig. 47.

Vincents Versuche sind vielleicht dem Bedenken ausgesetzt, daß die mit Versilberungsflüssigkeiten erhaltenen Schichten zwar zusammenhängend, aber nicht völlig homogen sind[2]); nach einer ultramikroskopischen Untersuchung von Cotton und Mouton[3]) wäre dies nicht ausgeschlossen, obwohl es auch nicht als bewiesen angesehen werden darf. Andererseits spricht zu Gunsten der Versuche von Vincent, daß Moreau[4]) an elektrolytisch niedergeschlagenen Nickelschichten gleichfalls einen Wert von $\delta = 22\,\mu\mu$ fand.

Dagegen beobachtete Patterson[5]), daß bei Platinschichten, die im Vakuum durch Kathodenzerstäubung erzeugt wurden, die spezifische Leitfähigkeit oberhalb einer Dicke von 7 $\mu\mu$ konstant ist, so daß das $\delta = 3{,}5\,\mu\mu$ wird.

---

[1]) Ann. de chim. et de phys. (7) **19**, 421 (1900).
[2]) Siehe Grimm, Drud. Ann. **5**, 448 (1901).
[3]) C. R. de l'Association Francaise 1904, 447.
[4]) Ann. de phys. (3) **10**, 478 (1901).
[5]) Phil. Mag. (6) **4**, 652 (1902).

Digitized by Google

Zu einer ganz ähnlichen Größenordnung gelangte Oberbeck[1]) auf einem anderen Wege. Er erzeugte elektrolytisch möglichst gleichmäßige dünne Schichten geeigneter Metalle (Zn, Cd, Cu) auf einer Platinelektrode und verfolgte die zeitliche Änderung des Potentials dieser Elektrode gegen eine andere Platinelektrode. Zunächst ist die E. M. K. der gleich, die eine massive Elektrode des gleichen Metalls zeigen würde; nach einer bestimmten Zeit tritt aber ein sehr schneller Abfall der E. M. K. ein. Hier hat das Metall entweder nicht mehr dieselben Eigenschaften wie in Masse, die Dicke wäre gleich der zweier Übergangsschichten, oder das Potential des Platins macht sich durch die Schicht hindurch geltend. Wie dem auch sei, man kann aus der ursprünglich vorhandenen, der bis zur kritischen Zeit aufgelösten Menge, der Dichte und der Elektrodengröße die Dicke dieser Schicht berechnen; sie ergibt sich für die drei genannten Metalle zwischen 1 und 3 $\mu\mu$.

Alle bisher aufgeführten Methoden beruhen darauf, daß man, wie oben angegeben wurde, zusieht, ob, wenn die Dicke abnimmt, die Eigenschaften der Zwischenphase sich bei irgend einer Dicke in unerwarteter Weise ändern; sie beziehen sich ferner alle auf feste Schichten.

Man hat auch flüssige Schichten zur Bestimmung der kritischen Dicke benutzt, und zwar ging man meist, um die Dicke der Übergangsschicht festzustellen, von einer Überlegung aus, die man Plateau zugeschrieben hat[2]). Danach nimmt man an, daß eine Flüssigkeitshaut dann labil werden und zerfallen muß, wenn keine Flüssigkeit in Masse mehr vorhanden ist, die Haut also auf die beiden Übergangsschichten zusammengeschrumpft ist; nach der Theorie von Laplace (siehe S. 6 u. folg.) muß ja dann notwendig die Oberflächenspannung abnehmen und die größere Oberflächenspannung jeder etwas dickeren Stelle bedingt das Zerreißen der Haut. Bestimmt man danach also die geringste Dicke einer Flüssigkeitshaut, die noch gerade beständig ist, so ist diese Dicke gleich der der doppelten Übergangsschicht. Versuche dieser Art sind vor allem an dünnen Schichten einer Flüssigkeit auf einer zweiten und an Seifenwasserlamellen ausgeführt worden. Sie entsprachen insofern den Erwartungen nicht, als die Stabilitätsbedingungen dünner Flüssigkeitshäute andere sind, als man vermutet hatte. Tatsächlich ist die genannte Annahme von vornherein nicht recht wahrscheinlich.

[1]) Wied. Ann. **31**, 193 (1887).
[2]) Plateau, Statique des liquides I, S. 213.

Digitized by Google

Betrachtet man zunächst den Fall, daß sich eine schwerflüchtige Flüssigkeit A auf einer zweiten B, in der sie schwerlöslich ist, ausbreitet, also sie benetzt. Dann wird nach dem auf S. 178 Gesagten die an der Oberfläche von B adsorbierte Schicht von A allmählich in die flüssige Schicht übergehen (siehe Kurve 1, Fig. 31 S. 179). Auf einer ganz reinen Oberfläche würden sich Tropfen von A so ausbreiten, daß man zunächst die adsorbierten Schichten erhält, die bei weiterem Hinzubringen von A zu wahren flüssigen Schichten werden. Ein scharfe Grenze wird kaum zu erkennen sein, sondern alle Dicken der dünnsten beobachtbaren Schichten sind τ-Werte, d. h. sie sagen nur darüber etwas aus, in welcher Dicke der betreffende Stoff A sich schon verrät (siehe S. 268).

Versuche von Fischer[1]) entsprechen weitgehend dem, was hiernach erwartet werden kann. Er ließ Rüböl, Olivenöl, eine Glyzerin-Wasser- und eine Schwefelsäurelösung auf reinem Quecksilber sich ausbreiten und konnte aus der Größe der Schicht, dem Gewicht der aufgebrachten Flüssigkeitsmenge und ihrer Dichte Dicken von 0,2 bis einigen hundert $\mu\mu$ berechnen. Eigentlich labil waren die Schichten nicht: sie veränderten sich und zerfielen nach längerer oder kürzerer Zeit; aber einmal waren die Häute, wie z. B. bei den Glyzerin-Wasserlösungen, von vornherein nicht ganz homogen, und dann wurde zur Erkennung der Grenze der Schicht behaucht, so daß also eine Wechselwirkung mit dem Wasser, Verdrängung u. dergl. eintreten konnte. Die so gefundenen Dicken sagen nichts über die der Übergangsschicht aus; es läßt sich aus ihnen nur folgern, daß unter geeigneten Bedingungen noch Schichten eines Stoffes von 0,2 $\mu\mu$ Dicke zu erkennen sind.

Noch verwickelter liegen die Verhältnisse bei der sehr häufig untersuchten Erscheinung der Ausbreitung von Öl auf Wasser. Hier ist noch die Möglichkeit zu berücksichtigen, daß das Öl mit dem Wasser hydrolytisch reagiert, und daß es sehr schwer hält, ein Öl völlig frei von Fettsäuren zu erhalten. Nun werden aber gerade die höheren Fettsäuren besonders stark an Wasseroberflächen adsorbiert (siehe S. 56 u. 73), ferner wird ja an Oberflächen die Bildung oberflächenaktiver Stoffe begünstigt (siehe S. 116), so daß nicht nur etwa vorhandene Fettsäure stark adsorbiert wird, sondern möglicherweise die Entstehung weiterer Mengen veranlaßt wird. Was sich also zunächst ausbreitet, die von vielen Autoren (z. B. von Quincke)[2])

[1]) Wied. Ann. **68**, 414 (1899).

[2]) Pogg. Ann. **189**, 76 (1870); Wied. Ann. **2**, 177 (1877).

Digitized by Google

beschriebene, der eigentlichen Ölschicht vorauseilende Haut, dürfte wahrscheinlich aus Fettsäure bestehen; diese adsorbierte Fettsäureschicht erniedrigt das σ der Oberfläche so merklich, daß das Öl in Linsen auf der Oberfläche liegen bleibt, sich nicht als Ganzes ausbreitet. Es wäre nicht undenkbar, daß die Öltropfen selbst von Fettsäurehäuten umhüllt wären. Hieraus erklärt sich das unregelmäßige Verhalten von Öltropfen auf Wasser, wie es Weber[1]) beobachtet hat. Die dünnsten Ölschichten, die Sohncke[2]), Röntgen[3]), Rayleigh[4]), Oberbeck[5]) u. a. beschrieben haben, sagen daher auch nichts über die geringste Dicke 2δ der Häutchen einer Flüssigkeit aus, sondern lassen höchstens erkennen, in welcher Dicke das Öl sich überhaupt noch verrät. Diese kleinsten Werte τ liegen wie bei Silberschichten (S. 267) bei etwa 0,2 $\mu\mu$ bis herauf zu 1 $\mu\mu$.

Besonders erwähnt zu werden verdienen die Versuche von Frl. Pockels[6]) und von Rayleigh[7]); bei diesen wurde die kleinste Ölmenge festgestellt, die gerade die Oberflächenspannung des Wassers verändert. Es ergaben sich für Olivenöl Dickenwerte τ von etwa 1 $\mu\mu$; das würde für einen Quadratzentimeter Oberfläche etwa 0,3 Millionstel Gramm ausmachen. Hieraus läßt sich ermessen, wie sehr absolute Messungen der Oberflächenspannung durch kleine Mengen Fett (von den Fingern usw.) gefährdet sind, und die Schwierigkeit der Oberflächenspannungsmessungen bei Flüssigkeiten mit großer Spannung wird verständlich[8]).

Als Kriterium für die Reinheit einer Oberfläche kann man sehr wohl nach Rayleigh die lebhafte Bewegung von Kampferteilchen auf der Flüssigkeit benutzen. Diese beruht bekanntlich darauf, daß

---

[1]) Drud. Ann. **4**, 706 (1901).

[2]) Wied. Ann. **40**, 345 (1890).

[3]) Wied. Ann. **41**, 321 (1890).

[4]) Proc. Roy. Soc. **47**, 364 (1890); **48**, 128 (1890); Phil. Mag. (5) **31**, 362 (1897); **48**, 331 (1899).

[5]) Wied. Ann. **49**, 366 (1893).

[6]) Nature **43**, 437 (1891).

[7]) Phil. Mag. (5) **48**, 331 (1899).

[8]) Während man bei der Ausbreitung einer Flüssigkeit zu keinen δ-Werten gelangt, berechnete Cantor [Wied. Ann. **56**, 492, (1895)] eine Dicke der Übergangsschicht auf Grund einer thermodynamischen Überlegung, die den Taupunkt (siehe S. 180) des Dampfes einer Flüssigkeit auf einer von ihr nicht benetzten Oberfläche mit den betreffenden Oberflächenspannungen verknüpft; allerdings setzt er voraus, daß die Dichte des adsorbierten Stoffes konstant ist, und daß die Flüssigkeit auf der Oberfläche entsteht, sobald die Dicke der Übergangsschicht erreicht ist (siehe dagegen S. 267). Immerhin gelangt er zu einem Werte von etwa 7$\mu\mu$, der gut mit den experimentell gefundenen übereinstimmt.

Digitized by Google

Kampfer sich etwas in Wasser löst und eine außerordentlich starke Erniedrigung des σ bewirkt (siehe auch S. 253). Da die Lösungsgeschwindigkeit nicht allseitig die gleiche ist, erzeugt die verschieden große Spannung an verschiedenen Stellen die Bewegung (wie beim Quecksilber S. 212); für die Bewegung ist aber die große Differenz zwischen dem σ des reinen Wassers und dem der Kampferlösung erforderlich. Es genügt nun schon eine Ölschicht von etwa $2\,\mu\mu$ Dicke um sie aufzuheben, eine noch geringere verlangsamt sie merklich.

Zu der gleichen Gruppe von Untersuchungen gehören die von Devaux[1]) und von Metcalf[2]); sie maßen die kleinste Dicke von Oberflächenhäuten (s. S. 78 u. 142), die noch fest waren. Devaux fand für Albumin Werte zwischen 0,4 und $8\,\mu\mu$, Metcalf für Pepton solche von etwa $3\,\mu\mu$. Bredig und Weinmayr[3]) beobachteten als geringste Schichtdicke von Quecksilber, das auf H_2O_2 katalytisch einwirkt, eine von 0,3 bezw. 1,5 $\mu\mu$. Alle diese Versuche lassen nichts Sicheres bezüglich der Übergangsschichtdicke δ erkennen, sondern sagen nur darüber etwas aus, welche kleinsten Dicken τ eines Stoffes noch mit gewissen Eigenschaften begabt sind.

Die oben (S. 269) erwähnte, Plateau zugeschriebene Anschauung, daß die dünnste existenzfähige Schicht gleich der doppelten Dicke der Übergangsschicht sei, hat man vor allem an Seifenwasserlamellen zu prüfen gesucht. Die dünnsten Lamellen, die Plateau selbst herzustellen gelang, hatten eine Dicke von etwa $118\,\mu\mu$, woraus man auf ein δ von etwa $60\,\mu\mu$ schließen würde. Die späteren Arbeiten, vor allem von Reinold und Rücker[4]), dann von Drude[5]), Johonnott[6]), Schütt[7]) brachten zwar eine Fülle neuer interessanter Erfahrungen, aber keine überzeugenden Beweise von der Richtigkeit der erwähnten Annahme und daher keine Antwort auf die Frage nach der Dicke der Übergangsschicht.

Die Lösungen, aus denen man die Lamellen herstellt, sind im einfachsten Fall Natrium- oder Kaliumoleatlösungen; aber auch bei

---

[1]) Journ. de Phys. (4) **3**, 450 (1904).

[2]) loc. cit. S. 142.

[3]) Boltzmann-Festschrift S. 839 (1904).

[4]) Rücker, Proc. Roy. Soc. **26**, 334 (1877); Reinold u. Rücker, Trans. Roy. Soc. (2) **171**, 447 (1881); **174**, 645 (1883); **177**, 627 (1886); **184**, A, 505 (1893); Rücker, Journ. chem. Soc. **53**, 222 (1888).

[5]) Wied. Ann. **48**, 158 (1891).

[6]) Phil. Mag. (5) **47**, 501 (1899); (6) **11**, 746 (1906).

[7]) Drud. Ann. **13**, 712 (1904).

Digitized by Google

diesen sind Hydrolyse und andere chemische Wechselwirkungen zu berücksichtigen. Noch viel mehr gilt dies von den häufig angewandten glyzerinhaltigen Seifenlösungen, die Plateau beschrieben hat (siehe S. 305).

Stellt man aus diesen Lösungen eine Lamelle her, etwa auf einem viereckigen Glasrahmen, und bringt diesen dann in eine lotrechte Lage, so fängt die Lamelle an dünner zu werden, und zwar läuft die Flüssigkeit nach Schütt weniger im Innern der Lamelle herab, sondern in Kanälen, die sich notwendig dort bilden, wo die Lamelle die seitlichen Rahmenstäbe umhüllt. Dies Dünnerwerden der Lamelle läßt sich daran erkennen, daß sie die Farben der Newtonschen Farbenringe durchläuft. Ist eine bestimmte Dicke erreicht, so entstehen im Innern der Lamellen schwarze Flecken, die nach oben steigen und bald den ganzen oberen Teil der Lamelle ausmachen. Dieser schwarze Teil erweist sich als durchweg gleich dick und scheint ziemlich homogen zu sein. Seine Dicke ist von den verschiedensten Autoren mit den verschiedensten Methoden bei verschieden zusammengesetzten Lösungen recht übereinstimmend gefunden worden, wie die nachfolgende Tabelle 66 zeigt.

Die Übereinstimmung dieser Werte ist so gut, wie man sie nur wünschen kann; aber sie verbieten jeden Schluß auf die Dicke der Übergangsschicht, da sich diese dünnen Lamellen ebensowenig wie die Ölhäutchen als eigentlich instabil erweisen.

So folgt z. B. nach Versuchen von Johonnott die Dicke der schwarzen Flecke der Änderungen der Temperatur und des Druckes durchaus umkehrbar. In Fig. 48a ist die zeitliche Änderung der Dicke einer aus einer Natriumoleatlösung hergestellten Lamelle dargestellt, während Fig. 48b die in der gleichen Zeit erfolgenden Temperaturveränderungen wiedergibt. Man sieht, wie die Dicke von etwa 15 $\mu\mu$ einer Temperatur von ca. 20° entspricht: bei tieferer Temperatur werden die Lamellen dicker (in manchen Fällen bis zu 40 $\mu\mu$), bei höheren Temperaturen werden sie dünner bis herunter zu 5 $\mu\mu$. Seltsamer Weise heben sich diese noch dünneren, gleichfalls schwarzen Schichten unstetig von den zuerst auftretenden schwarzen Schichten ab (Johonnott spricht von einer „zweiten“ und von „mehreren schwarzen Schichten“), sie treten plötzlich auf und dürften eine verschiedene Oberflächenspannung gegen die bei tieferen Temperaturen gebildeten schwarzen Flecke haben; denn unter gewissen Umständen (bei salpeterhaltigen Oleatlösungen) bewegten sich die dünnen schwarzen Flecke (Dicke etwa 5 $\mu\mu$) leb-

Digitized by Google

Tabelle 66.

Lösung	Methode	Dicke	Beobachter
Seifenlösung	Leitfähigkeit der Schicht	12 $\mu\mu$	Reinold u. Rücker [1])
„	Verschiebung der Interferenzstreifen	12 „	„ „
Glyzerinhaltige Seifenlösung	Leitfähigkeit der Schicht	12 „	„ „
„ „	Verschiebung der Interferenzstreifen	11 „	„ „
„ „	Relatives Amplitudenverhältnis und relative Phasendifferenz reflektierten polarisierten Lichts	17 „	Drude [2])
Natriumoleatlösung	Verschiebung der Interferenzstreifen	ca. 15 „	Johonnott [3])
Kaliumoleatlösung	„ „	ca. 15 „	„
Glyzerinhaltige Natriumoleatlösung	„ „	ca. 30 „	„

[1]) Trans. Roy. Soc. (2) **174**, 645 (1883); zitiert Proc. Roy. Soc. **35**, 150 (1883).

[2]) loc. cit. S. 272.

[3]) Phil. Mag. (5) **47**, 501 (1899).

Digitized by Google

haft in den dickeren (15 $\mu\mu$) herum[1]). Beim Abkühlen werden die Lamellen nach einigen Minuten wieder so dick wie sie vorher waren.

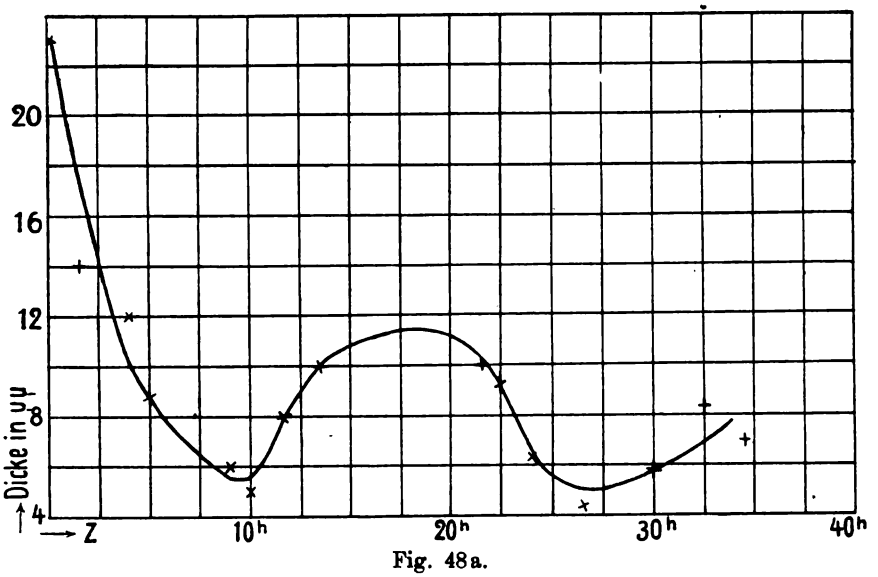


Fig. 48a.

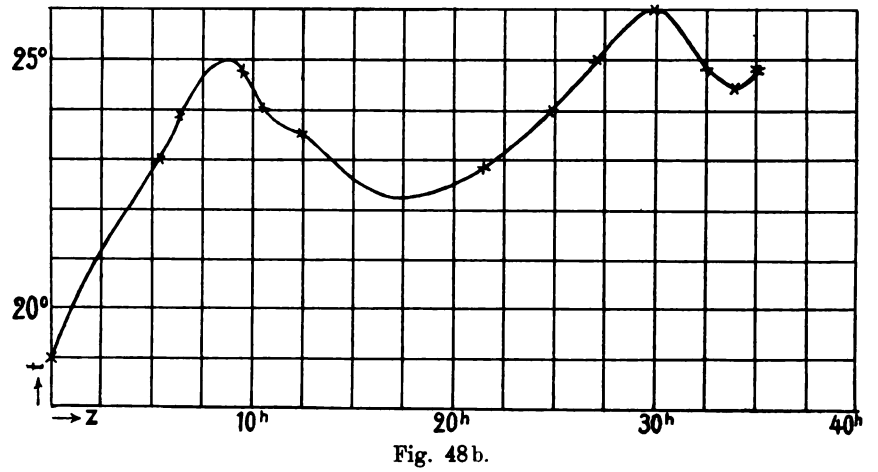


Fig. 48b.

Noch eigentümlicher ist die Tatsache, daß der Übergang von der Dicke der schwarzen Flecke zu der der übrigen Lamellen unstetig ist, was von Reinold und Rücker zuerst beobachtet,

[1]) Eine unmittelbare Messung [Johonnott, Phil. Mag. (6) **11**, 75 (1906)] führte allerdings bloß zu einem ganz geringen Unterschied.

Digitized by Google

von allen späteren Forschern bestätigt wurde. Der schwarze Teil grenzt nie an ein Grau erster Ordnung der Newtonschen Farbenringe, d. h. an Dicken zwischen 20 und 40 $\mu\mu$; die kleinste angrenzende Dicke, die beobachtet wurde, war ein Weiß erster Ordnung. also schon etwa 100 $\mu\mu$: häufig finden sich Farben höherer Ordnungen (über 300 $\mu\mu$), so daß Fälle zu verzeichnen waren, in denen die angrenzende Schicht etwa 250 mal dicker als die schwarze war.

Dieser unstetige Übergang verschwindet, wenn man einen elektrischen Strom durch die Lamellen schickt derart, daß der Stromsinn vom dickeren zum dünneren Teil gerichtet ist. Der scharfe Übergang wird verwischt, die fehlenden Farben erster Ordnung erscheinen. Unterbricht man den Strom, so stellt sich in 10 bis 15 Sekunden der alte unstetige Übergang wieder her.

Reinold und Rücker[1]) erklären die Erscheinung folgendermaßen: etwas unterhalb 100 $\mu\mu$ soll tatsächlich die Dicke der doppelten Übergangsschicht erreicht sein, und die Oberflächenspannung nimmt dementsprechend ab. Aus gewissen molekularkinetischen Gründen soll es aber möglich sein, daß diese Abnahme mit sinkender Schichtdicke nicht zunimmt; die Oberflächenspannung soll vielmehr bei einer gewissen Dicke ein Minimum zeigen, dann wieder zunehmen, bei etwa 12 $\mu\mu$ einen Wert erreichen, der dem der dicken Schichten über 100 $\mu\mu$ gleich ist, und erst bei noch kleineren Dicken wieder, und dann dauernd abnehmen. So wird es möglich, daß eine Schicht von 12 $\mu\mu$ sich im Gleichgewicht mit einer von über 100 $\mu\mu$ befindet, und so erklärt sich auch die gleichmäßige Dicke der schwarzen Schicht. Tatsächlich ergab das Experiment, daß die Oberflächenspannung der schwarzen Flecke innerhalb der Versuchsfehler der der dicken Schicht gleich war.

Es sind damit aber doch kaum alle beobachteten Vorgänge erklärt.

Man hat eventuell noch damit zu rechnen, daß die schwarze Schicht auch stofflich von der übrigen Lamelle verschieden ist. und daß beide im Laufe der Zeit sich weiter chemisch umwandeln. Es ist schwer zu entscheiden, ob der von Drude gefundene kleinere Brechungskoeffizient der schwarzen Schicht auf eine chemische Verschiedenheit der beiden Lamellenpartien oder bloß auf die verschiedene Dicke zu schieben ist. Aber der von Reinold und Rücker[2])

[1]) Trans. Roy. Soc. **177**, 627 (1886); ferner auch Rücker, Journ. chem. Soc. **53**, 222 (1888).

[2]) Trans. Roy. Soc. **184** A, 505 (1893).

Digitized by Google

gefundene große Einfluß gelöster Salze auf die Eigenschaften der Schicht und die von Schütt beobachtete Bildung gallertartiger Fäden und Punkte sowohl in den schwarzen Flecken wie in dem übrigen Teil der Lamelle läßt sich nur durch weitere chemische Vorgänge erklären [1]).

Offenbar wird erst eine sowohl physikalische wie chemische Untersuchung der Lamellen diese überaus mannigfaltigen Erscheinungen aufklären können. Aus dem, was man jetzt weiß, läßt sich aus diesen Versuchen nichts Sicheres bezüglich der Dicke der Übergangsschicht schließen.

Überblickt man nochmals die Versuche, in denen entweder die Dicke der absorbierten Schicht unmittelbar bestimmt wurde oder in denen ziemlich unzweideutig die Eigenschaften der dünnen Schicht einer Phase mit denen der Phase in Masse verglichen wurden, so ergibt sich folgende Tabelle:

Tabelle 67.

Methode	δ in $\mu\mu$	Beobachter
Adsorption von Wasser durch Metalle	3—10	Ihmori
„ „ „ „ Quarz	22	„
„ „ SO_3 „ Platin (250°)	1,2	Fink
Phasenverschiebung reflektierten Lichts durch dünne Silberspiegel	5	O. Wiener
Spezifische Leitfähigkeit dünner Schichten aus Silber	25	Vincent
Dasselbe für Nickel	22	Moreau
„ „ Platin	3,5	Patterson
Potential dünner Metallschichten	1—3	Oberbeck.

Alles in allem wird man mit großem Vorbehalt eine Dicke von $11^{-6} - 10^{-7}$ cm als Dicke der Übergangsschicht benutzen dürfen, wie es schon früher geschehen ist.

Es ist bereits oben hervorgehoben worden, daß man diese Dicke δ der Übergangsschicht ausdrücklich von jener dünnsten Schicht unterscheiden muß, bei der sich der Stoff als Stoff irgendwie bemerkbar macht; die nachfolgende Tabelle enthält die experimentell gefundenen Dicken τ.

[1]) Bakker [Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, 346 (1905) u. **61**, 599 (1908)] betrachtet die Bildung dieser schwarzen Schichten und ihre Gleichgewichtszustände rein vom physikalischen Standpunkt aus; es dürfte aber wohl etwas fraglich sein, ob mit Recht.

Digitized by Google

Tabelle 68.

Methode	τ in $\mu\mu$	Beobachter
Dicke des Silberspiegels, die sich gerade noch bei der Phasenverschiebung bemerkbar macht	0,2	O. Wiener
Dünnste sichtbare Ölschicht	ca. 0,3	Oberbeck, Fischer
„ Ölschicht, die nicht von Ätherdampf durchbrochen wird	0,3	Röntgen
Ölschicht, die gerade die Oberflächenspannung des Wassers verändert	1	Rayleigh, Pockels
Albuminschicht, die gerade noch feste Häutchen gibt	3—7	Devaux
Dasselbe für eine Peptonschicht	3	Metcalf
Quecksilberschicht, die gerade noch auf H_2O_2 katalytisch wirkt	0,3—1,5	Bredig u. Weinmayr.

Es liegt nahe, diese experimentell gefundenen Größen mit der hypothetischen Größe des Moleküldurchmessers zu vergleichen, zumal da letzterer sich bekanntlich auf Grund einer aus den Kapillarerscheinungen folgenden Überlegung schätzen läßt. Das Vergrößern der Oberfläche einer Flüssigkeit bedingt eine Abkühlung, die sich aus dem Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung berechnen läßt. Es erscheint unwahrscheinlich, daß die Herstellung der dünnstmöglichen Flüssigkeitsschicht aus einer gegebenen Flüssigkeitsmenge mehr Wärmezufuhr erfordert, als wie zum Verdampfen derselben Menge vonnöten ist. Berechnet man aber diese dünnstmögliche Schicht unter Einsetzen der Verdampfungswärme, allerdings mit der Annahme, daß auch bei kleinen Dicken alle anderen Voraussetzungen erhalten bleiben, so bekommt man einen Wert von 0,05 $\mu\mu$. Es wäre also unwahrscheinlich, daß eine Schicht aus Flüssigkeitsmolekeln dünner ist als 0,05 $\mu\mu$, dies wäre die untere Grenze für den Durchmesser einer Flüssigkeitsmolekel. Aus der Gastheorie und aus anderen Überlegungen ergeben sich Werte zwischen 0,03—1 $\mu\mu$.

Die Dicke τ würde demnach schon bis dicht an diese einfache Molekelschicht heranreichen und auch die kleinsten Werte von δ wären nur geringe Vielfache dieses Durchmessers.

Es sei noch bemerkt, daß der Abstand der elektrischen Doppelschicht nach Schätzungen von Thomson[1]) einen Wert von 0,03 $\mu\mu$, nach solchen von Lippmann[2]) einen von 0,2 $\mu\mu$ hat.

[1]) Americ. Journ. of Science (2) **50**, 38 u. 258 (1870).
[2]) C. R. **95**, 686 (1882).

Digitized by Google

Die Stabilität dünner Schichten.

Schon im vorausgehenden Abschnitt wurde darauf hingewiesen, daß sich dünne Seifenwasserlamellen viel stabiler verhalten, als man vielleicht zunächst erwarten sollte, daß sie allen möglichen äußeren Beeinflussungen umkehrbar folgen, obwohl anscheinend die Dicken nicht stetig durchlaufen werden, sondern gewisse ausgesuchte Dicken stabiler sind als andere.

Breitet man eine Flüssigkeitsschicht auf einer andern Flüssigkeit aus, so lassen sich bis zu noch geringeren Dicken herunter umkehrbare Änderungen verfolgen, obwohl auch hier sich die Eigenschaften bei gewissen ausgezeichneten Schichtdicken stärker ändern als bei andern. Als Beispiel sei ein Versuch von Rayleigh[1]) besprochen, der früheren Versuchen von A. Pockels[2]) völlig gleicht. Ein Tropfen Rizinusöl wurde auf einer Wasseroberfläche ausgebreitet; das Wasser befand sich in einem parallelepipedischen Blechgefäß, in dem man, wie S. 81 beschrieben wurde, durch Verschieben von Glasstreifen die verunreinigte Fläche beliebig vergrößern und verkleinern konnte, wodurch die Ölschicht verdünnt oder verdickt wurde. Die Oberflächenspannung der verunreinigten Fläche wurde relativ aus dem Gewicht bestimmt, das gerade eine runde Platte von der Oberfläche loszureißen vermochte (siehe S. 24).

Die Ergebnisse einer solchen Versuchsreihe sind in der nachfolgenden Tabelle und in Fig. 49 wiedergegeben, in welch letzterer die Dicken in $\mu\mu$ als Abscissen, die Oberflächenspannungen ($\sigma_{\text{reines Wasser}} = 74$ dyn/cm) als Ordinaten eingetragen sind[3]).

Tabelle 69.

Dicke der Ölschicht in $\mu\mu$	σ $\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$	Dicke der Ölschicht in $\mu\mu$	σ $\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$
0	74,0	1,93	58,3
1,28	74,0	2,08	53,3
1,41	73,5	2,29	44,8
1,53	72,6	2,67	35,9
1,59	71,7	3,04	31,4
1,70	69,5	4,58	26,9
1,78	67,3	6,37	24,7
1,84	62,8	8,17	23,3

[1]) Phil. Mag. (5) **48**, 331 (1899).
[2]) loc. cit. S. 271.
[3]) Die relativen Werte Rayleighs wurden unter Berücksichtigung seiner Angabe, daß der „Kampferpunkt" (siehe S. 271) einer Dicke von $2\mu\mu$ und einer Oberflächenspannung von etwa 55 dyn/cm entspricht [siehe auch Rayleigh, Phil. Mag. **30**, 386 (1890)], auf absolute umgerechnet.

Digitized by Google

Wie schon oben erwähnt wurde, ändern dünne Ölschichten das σ des Wassers innerhalb der Genauigkeit der Methode nicht — bei einer andern Versuchsreihe hatten auch Dicken von 0,83 und 1,14 $\mu\mu$ dasselbe σ wie Wasser —; von einer Dicke von etwas über 1 $\mu\mu$ an fängt das σ an zu sinken; von einer Dicke von etwa 4 $\mu\mu$ an bleibt das σ wieder nahezu konstant. Diese letztere Dicke könnte als doppelte Dicke δ der Übergangsschicht angesehen werden — das Öl hat die Eigenschaften wie Öl in Masse —, wenn nicht die Störungen durch die Ölsäure (siehe S. 270) zu berücksichtigen wären.

Wichtig ist, daß die Kurve Fig. 49 umkehrbar durchlaufen werden kann: beim Verkleinern der Oberfläche sinkt die Spannung in der angegebenen Weise, beim Vergrößern steigt sie wieder bis zum Wert des reinen Wassers.

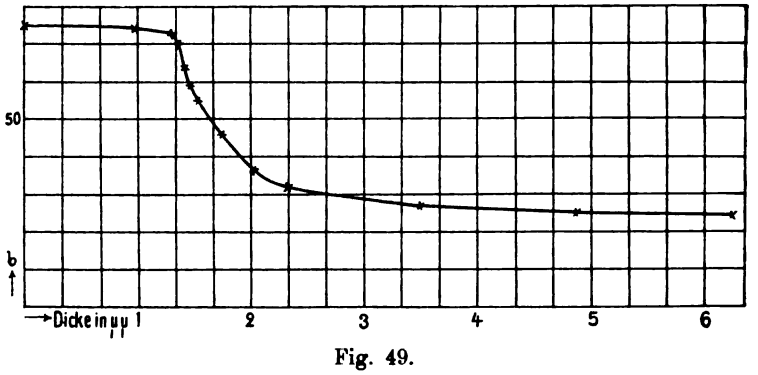


Fig. 49.

Ganz Ähnliches konnte Devaux[1]) an festen Häutchen aus Pepton beobachten; war die Oberfläche ursprünglich so groß, daß keine Festigkeit zu bemerken war, so brauchte er sie bloß zu verkleinern, um ein festes Häutchen zu erhalten. Dies widerstand bis zu einer gewissen Grenze einer mechanischen Vergrößerung der Oberfläche; erreichte aber diese einen bestimmten Wert, so wurde die Oberfläche wieder leicht beweglich; erneute Verkleinerung rief wieder ein festes Häutchen hervor und so fort.

Bedenkt man, daß bei einer Flüssigkeit, die eine andere benetzt, der Übergang von adsorbierter Schicht zu flüssiger stetig erfolgt (siehe S. 178), so ist der umkehrbare Übergang nicht erstaunlich; auffallend bleibt nur der Umstand, daß eben bei größeren Werten der Dicke relativ plötzliche Änderungen in den Eigenschaften auftreten.

[1]) loc. cit. S. 292; ferner noch Procès-verb. d. séanc. soc. phys. Bordeaux 1903—1904.

Digitized by Google

Dichte- und Druckverhältnisse in Übergangsschichten.

Es wurde schon früher (S. 13) darauf hingewiesen, daß die Annahme eines stetigen Dichteübergangs von der flüssigen zur gasförmigen Phase zu der Existenz einer Oberflächenspannung an der Grenze führt. Betrachtungen dieser Art ergeben auf Grund der van der Waalsschen Theorie der Flüssigkeiten ferner auch bestimmte Anschauungen über die Dicke der Übergangsschicht, über den Verlauf der Dichte, des Druckes in ihr u. dergl. m. Hierauf näher einzugehen ist nicht am Platze, vor allem deshalb, weil man in dieser Weise die chemische Seite, Systeme aus mehr als einem Stoff, vorerst kaum angreifen kann: wie verwickelt sind die Überlegungen von van der Waals allein schon für die Phasen in Masse bei mehr als einem Stoff. Es mag daher genügen, die betreffende Literatur mitzuteilen [1]).

Nur auf einige qualitative Folgerungen sei etwas näher eingegangen. Man kann auf Grund der erwähnten Anschauungen annehmen, daß an der Grenzfläche flüssig-gasförmig die Flüssigkeit in der Grenzschicht gedehnt, der Dampf verdichtet ist. In erster Annäherung wird man jedes Phasenpaar (zumal so lange es sich um zwei flüssige bezw. eine amorph-feste und eine im weitesten Sinne flüssige handelt) vermuten dürfen, daß die dichtere in der Übergangsschicht gedehnt, die weniger dichte verdichtet ist.

Man muß daher, wie es auch bisher geschehen ist, die Grenzflächenspannung als Funktion beider Phasen betrachten und muß billig darauf Rücksicht nehmen, ob ein in kleiner Menge vorhandener zweiter Stoff in beiden Phasen merkbar vorhanden ist oder nur in der einen. Das letztere wird besonders dann der Fall sein, wenn die eine Phase fest ist, ihre Lösefähigkeit demgemäß als sehr gering angenommen werden darf. Hier wird man vermuten können, daß es sich bei der Veränderung der Spannung in erster Linie um Veränderungen in der flüssigen oder gasförmigen Phase handelt. Es ist schon früher (S. 99 u. 156) darauf hingewiesen worden, daß so die verhältnismäßig große Unabhängigkeit der Reihenfolge der Adsorption von der Natur der festen Phase verständlich wird. Man

[1]) H. Hulshoff, Drud. Ann. **4**, 165 (1900). G. Bakker, Z. f. phys. Chem. **28**, 708 (1899); **33**, 477 (1900); **34**, 168 (1900); **36**, 681 (1901); **38**, 483 (1901); **42**, 68 (1903); **48**, 1 (1904); **49**, 609 (1904); **51**, 344 (1905); **56**, 95 (1906); Drud. Ann. **14**, 611 (1904); **17**, 471 (1905); **20**, 35 u. 981 (1906). Übrigens hat Möller (loc. cit. S. 203 u. 206), auf den theoretischen Überlegungen von Bakker fußend, auch Fälle mit mehr als einem Stoff an einer Grenzschicht behandelt.

Digitized by Google

wird ferner im Einklang mit dem oben Gesagten vermuten dürfen, daß die durch die Adsorption bedingten Konzentrationsänderungen in dem Teil der Übergangsschicht statthaben, die der beweglichen Phase (der flüssigen oder gasförmigen) zugekehrt ist. Die große Schnelligkeit, mit der sich das Adsorptionsgleichgewicht meist einstellt (siehe S. 112 u. 172) macht dies durchaus wahrscheinlich.

Viel weniger durchsichtig liegen die Verhältnisse an den Grenzflächen zweier beweglicher Phasen (flüssig-gasförmig und flüssig-flüssig). Hier fragt es sich immer: ist der zweite, der gelöste Stoff, in beiden Phasen reichlich vorhanden, oder nur in der einen. Jenachdem ist der Verlauf der σ-c-Kurve ein anderer, und man kann keineswegs mit einiger Wahrscheinlichkeit aus der σ-c-Kurve bei dem Phasenpaar A—B auf die σ-c-Kurve desselben gelösten Stoffes bei dem Phasenpaar A—C schließen. Es erklärt sich hieraus, weshalb Stoffe, die bezüglich der Grenzfläche Wasser—Kohle (bezw. andere feste Körper) stark grenzflächenaktiv sind, also merklich adsorbiert werden, zum Teil auch sehr entschieden bezüglich der Grenzfläche Wasser—Luft oberflächenaktiv sind, zum Teil aber auch gar nicht. Sucht man nach dem scheidenden Merkmal, so ist es die Flüchtigkeit. Die Fettsäuren, Halogene usw. (vor allem die riechenden Stoffe) werden stark in Wasser adsorbiert und erniedrigen auch das σ (Wasser—Luft) sehr merklich. Eine Reihe von Stoffen aber, die nur in geringer Konzentration in dem Dampfraum ihrer Lösung vorhanden sind (Benzoesäure, Salizylsäure, Zitronensäure usw.) ändern das $\sigma_{\text{Wasser—Luft}}$ nur wenig, obwohl sie sehr stark an festen Grenzflächen adsorbiert werden. Es scheint mir nicht gezwungen anzunehmen, daß die flüchtigen Stoffe nur deshalb das $\sigma_{\text{Wasser—Luft}}$ so stark erniedrigen, weil sie auch in größerer Konzentration in der weniger dichten Phase vorhanden sind. Ihre Verdichtung dürfte deshalb vor allem in dem Teil der Übergangsschicht statthaben, der der Gasphase zugekehrt ist.

Die Ansicht, daß der an festen Oberflächen adsorbierte gasförmige oder flüssige Stoff dort verdichtet ist, also unter einem höheren Druck steht, trat sehr früh auf, und sie liegt auch überaus nahe. Was man tatsächlich beobachtet, besteht ja darin, daß Stoff aus dem Gasraum verschwindet, der sich an der festen Oberfläche wiederfindet. Die räumliche Konzentration des gasförmigen Stoffes ist eine viel größere, und da man dies sonst durch Anwendung hoher Drucke erreichen kann, ist die Annahme eines Raumes hohen Druckes an der Oberfläche durchaus verständlich.

Digitized by Google

Die Frage nach der Formart des adsorbierten Stoffes ist nicht ohne weiteres zu beantworten. Aus der Dicke der Adsorptionsschicht folgt, daß der Stoff bereits in Dickengebieten sich befindet, in denen seine Eigenschaften andere sind, als er sie in den gewöhnlichen „massiven" Phasen hat. Nach der oben berührten Theorie würde man sich am ehesten ein Bild von seinem Zustand machen, wenn man an Phasen in der Nähe des kritischen Punktes denkt: an der Grenzfläche flüssig-gasförmig wäre so z. B. ein stark zusammengepreßtes Gas, das stetig die Eigenschaften einer Flüssigkeit annimmt, oder eine stark gedehnte Flüssigkeit, die stetig die Eigenschaften eines Gases annimmt, geeignete Vergleichsgegenstände für die adsorbierte Schicht.

Es ist ein einfacher Schritt, das, was für Gase gilt, auf Flüssigkeiten zu übertragen und auch eine an einer festen Phase adsorbierte Flüssigkeitshaut als unter höherem Druck stehend zu betrachten. Man hat hiergegen eingewandt, daß der Dampfdruck einer gepreßten Flüssigkeit steigt, während eine adsorbierte Flüssigkeitshaut einen viel kleineren Dampfdruck zeigt, als die Flüssigkeit ihn sonst hat. Dazu ist wieder zu bemerken, daß die adsorbierte Flüssigkeit nicht ohne weiteres mit der Flüssigkeit in Masse verglichen werden darf.

Die Frage, wieviel größer der Druck in einer adsorbierten Flüssigkeit ist, wenn man ihn mit dem in derselben Flüssigkeit herrschenden „Binnendruck" vergleicht, läßt sich zur Zeit nicht recht beantworten: man weiß ja kaum etwas Sicheres über die Werte der Binnendrucke selbst.

Andere Auffassungen der Adsorption.

Bisher sind die Adsorptionserscheinungen so dargestellt worden, daß die Änderung der Grenzflächenspannung in einer Lösung notwendig eine Konzentrationsänderung an der Grenze bedingt, und es wurden dann auch umgekehrt Konzentrationsänderungen an Grenzflächen auf Änderungen der Grenzflächenspannung geschoben, selbst wenn man die letzteren nicht hatte messen können. Es ist hier der Ort, kurz auf andere Theorien der Adsorption einzugehen, zumal da gerade die Anschauung, daß eine adsorbierte Flüssigkeitshaut einer Flüssigkeit unter höherem Druck entspricht, Lagergren[1]) zu einer Theorie der Adsorption in Lösungen geführt hat.

Man kann nämlich dann die Verteilung des gelösten Stoffes zwischen der Phase in Masse und der Grenzflächenschicht als der

[1]) loc. cit. S. 153.

Digitized by Google

ähnlich ansehen, die zwischen dieser Phase und einem andern unter höherem Druck befindlichen Teil derselben besteht. Dieser Gedanke läßt sich deshalb mit Recht erproben, da es sich bei der Adsorption um gut umkehrbare Vorgänge handelt. Lagergren sagt nun, daß diejenigen Stoffe an die Grenzfläche gehen, die unter Druck löslicher sind, während diejenigen Stoffe negativ adsorbiert werden, die unter Druck weniger löslich sind. Es ist nicht korrekt, worauf Ostwald[1]) schon aufmerksam macht, hier von Löslichkeit zu sprechen, da ja die feste Phase des gelösten Stoffes nicht anwesend ist.

Wohl aber werden die Änderungen, die der gelöste Stoff auf das Volum und die Kompressibilität ausüben, für die Verteilung maßgebend sein. In welchem Sinne dies geschehen wird, läßt sich unschwer auf Grund des van't Hoff-Le Chatelierschen Prinzipes folgern. Man denke sich, wie es in Fig. 50 dargestellt ist, eine Lösung gegebener Konzentration, die die Räume A und B erfüllt; C ist eine halbdurchlässige Wand, die aber im Gegensatz zu der gewöhnlich angewandten für das Lösungsmittel undurchlässig ist, durchlässig für den gelösten Stoff. Übt man jetzt auf die Flüssigkeit in A mit dem Stempel D einen Druck aus, so wird, damit das Gleichgewichte erhalten bleibt, eine Konzentrationsänderung eintreten, und zwar wird in A das System mit dem kleineren Volum begünstigt werden.

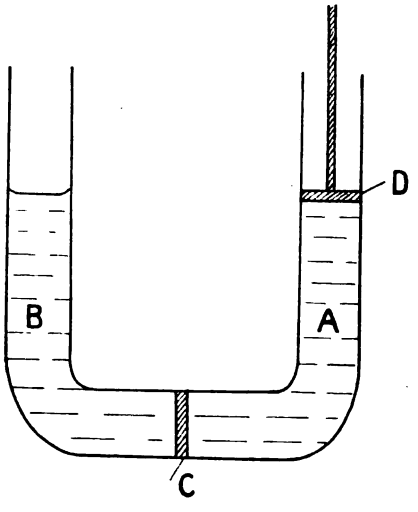


Fig. 50.

Es fragt sich, wie ändert sich das Volum der Lösung mit der Konzentration das gelösten Stoffes. Das Volum des reinen Lösungsmittels mag vom Druck etwa in der Weise abhängig sein, wie es Kurve 1 in Fig. 51 andeutet, dann ist die Kompressibilität des Lösungsmittels dem Neigungswinkel proportional: es ist ja die Kompressibilität $\beta = -\frac{1}{v}\cdot\frac{dv}{dp}$. Bei der Kurve 2, die für eine Lösung gelten

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **32**, 175 (1900).

Digitized by Google

soll, ändert sich für einen bestimmten Druck sowohl die absolute Lage, also das Volum, wie der Neigungswinkel, also die Kompressibilität. Beide Änderungen können mit zunehmender Konzentration des gelösten Stoffes ansteigen oder abnehmen.

Nimmt das Volum der Lösung bei steigender Konzentration des gelösten Stoffes ab, so wird der gelöste Stoff in den Raum höheren Druckes A zu dringen bestrebt sein, und dies um so mehr, wenn er auch die Kompressibilität mit steigender Konzentration erhöht; denn je kompressibler die Lösung wird, um so eher läßt sie sich auf ein kleines Volum zusammendrücken. Umgekehrt wird die Konzentration im Raum höheren Druckes kleiner, wenn das Volum der Lösung mit steigender Konzentration des gelösten Stoffes zunimmt, die Kompressibilität abnimmt.

Man könnte diese Bezeichnungen quantitativ ableiten, wie es J. J. Thomson[1]) für die Verschiebung eines chemischen Gleichgewichts durch Druck getan hat; es zeigt sich dann u. a., daß die Konzentrationsänderung bezüglich des Volums von der ersten Potenz des Druckes, die bezüglich der Kompressibilität von der zweiten Potenz desselben abhängt. Aber es fehlt leider bisher an dem experimentellen Material, um diese Folgerungen zu prüfen, und alles wird noch dadurch verwickelter, daß die Kompressibilität selbst eine Funktion des Druckes ist. Nur darauf sei noch hingewiesen, daß ein Antagonismus zwischen Volum- und Kompressibilitätseinfluß dadurch eintreten kann, daß gerade viele Stoffe, die die Kompressibilität erhöhen (organische Stoffe), das Volum vergrößern und umgekehrt.

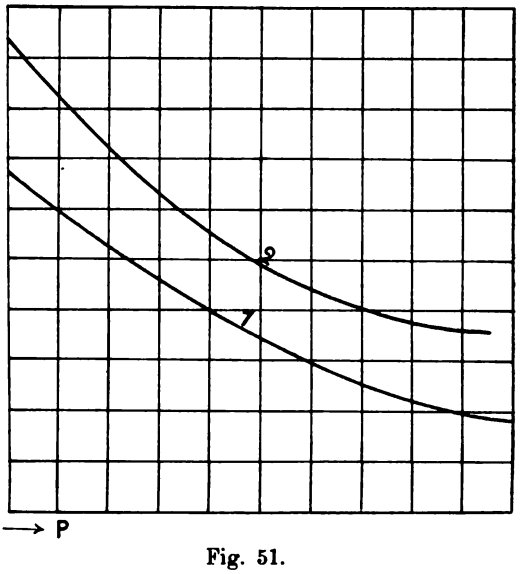


Fig. 51.

Wendet man diese Ergebnisse auf die Adsorption durch feste Stoffe in Lösungen an, so müssen an der Grenzfläche, als dem Raum

[1]) Applic. of dyn. to phys. and chem. S. 237.

Digitized by Google

höheren Druckes, die kompressiblen Stoffe angereichert werden (wenn man vorerst den Volumeinfluß vernachlässigt), eine Folgerung, die in der Tat durchaus zutrifft (siehe S. 161). Man wird zweckmäßig umgekehrt daraus folgern, daß die Annahme einer zusammengedrückten Flüssigkeit an der Grenzfläche zulässig ist.

Es wäre also durchaus möglich, auf Grund der Annahme eines Raumes höheren Druckes an der Grenzfläche eine Theorie der Adsorption zu entwickeln. Sie würde zur Zeit noch auf große Schwierigkeiten stoßen, da man nicht weiß, wieviel größer der Druck an der Grenzfläche verglichen mit dem in der Lösung ist, und da auch über die Kompressibilität der Lösungen usw. zu wenig bekannt ist. Die Adsorptionsisotherme u. a. m. wäre sie vorerst zu erklären außer Stande.

Außer dieser zuerst von Lagergren entwickelten Drucktheorie der Adsorption, die im Grund auf die Grenzflächenspannungstheorie herausläuft, nur daß sie die Annahmen spezieller faßt, ist noch die chemische Theorie der Adsorption zu besprechen. van Bemmelen[1]) spricht von sehr lockeren chemischen Verbindungen zwischen Adsorbens und adsorbiertem Stoff, Vaubel[2]) betrachtet die Adsorption von Gasen durch Kohle als chemische Reaktion und viele andere Forscher (Arrhenius[3]) und neuerdings vor allem Robertson[4]) u. a.) sprechen Systeme als chemische Gleichgewichte an, auf die die Kennzeichen der Adsorption passen.

Um eine vollständig verlaufende chemische Reaktion zwischen Adsorbens und adsorbiertem Stoff kann es sich offenbar nicht handeln: es müßte ja dann eine gegebene Menge Adsorbens eine bestimmte Menge des absorbierten Stoffes aufnehmen unabhängig von dessen Konzentration in der Gas- oder Flüssigkeitsphase, was keineswegs zutrifft. Aber auch die naheliegende Annahme eines chemischen Gleichgewichts, mit dem Adsorbens und der Verbindung aus Adsorbens und adsorbiertem Stoff als festen Phasen, ist unhaltbar. Man hätte dann nach dem Massenwirkungsgesetz

$$(\text{Adsorbens})^m \cdot (\text{adsorbierter Stoff i. Lös.})^p = \text{konst.} \cdot (\text{Verbindung beider})^q,$$

wo die Klammern Konzentrationen andeuten; da aber die Konzentrationen des Adsorbens und der Verbindung konstant wären, bliebe

$$(\text{adsorbierter Stoff in Lösung}) = \text{konst.}$$

---

[1]) loc. cit. S. 166.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **74**, 232 (1906).

[3]) Vor allem in der Immunochemie.

[4]) Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. **3**, 49 (1908).

Digitized by Google

übrig, d. h. die Konzentration dieses Stoffes in der Gasphase oder der Lösung müßte konstant bleiben, solange beide feste Phasen vorhanden sind. Der Verlauf der Kurve wäre so, wie ihn Appleyard und Walker[1]) für die Verbindung von Diphenylamin und Pikrinsäure in wässriger Lösung bei 40° beobachtet haben (siehe Fig. 52, Kurve 3); solange die Konzentration der Pikrinsäure unterhalb des durch die Gleichgewichtskonstante geforderten Wertes von etwa 0,060 Mol im Liter blieb, bildete sich kein Pikrat: bei einer Konzentration von 0,057 war das Diphenylamin völlig farblos. Bei einer

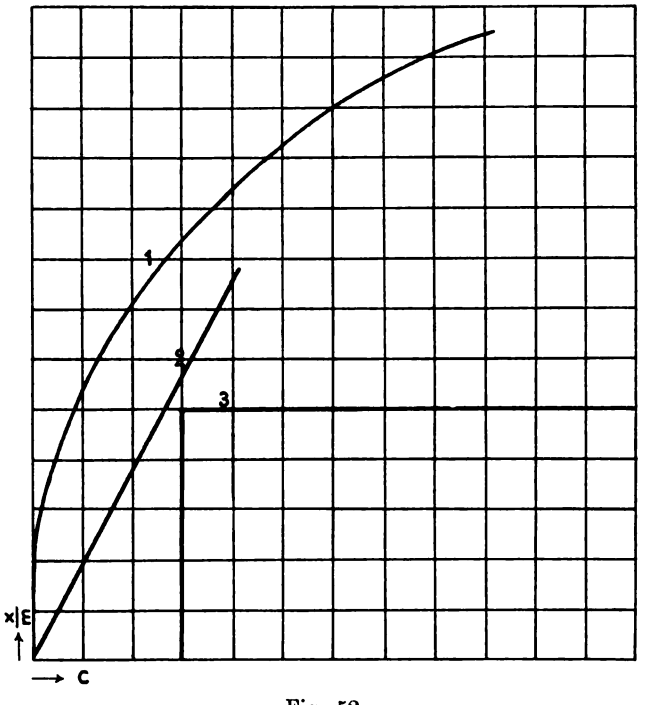


Fig. 52.

Konzentration von 0,060 entstand braunes Pikrat, und zwar blieb die Konzentration konstant auf diesem Wert (die Konzentrationen schwankten unregelmäßig zwischen 0,0594 und 0,0607) während auf das Mol Diphenylamin am Boden von 0,0055 bis 0,0702 Mol Pikrinsäure kamen. Daß eine Adsorption ganz anders verläuft (siehe Fig. 52, Kurve 1) braucht nicht noch betont zu werden.

Um die Gleichung

$$\frac{x}{m} = \alpha\, c^{\frac{1}{n}}$$

[1]) loc. cit. S. 151.

Digitized by Google

zu erklären, müßte man Adsorbens oder Verbindung oder beide als variable Phasen ansehen (feste Lösungen oder dergl.). Die Annahme hat dadurch etwas sehr Gezwungenes, daß das Adsorptionsgleichgewicht sich so überaus rasch oft in wenigen Sekunden, einstellt, und Diffusionen in festen Phasen selbst auf sehr kurze Strecken sehr lange Zeiten erfordern. Man könnte sich aber dadurch helfen, daß man eine variable Konzentration der Verbindung in der Oberfläche annimmt.

Es ist das Einfachste etwa nur die Verbindung als von variabler Konzentration anzusehen; gilt dann die Gleichung

$$\text{m Mole Adsorbens} + \text{p Mole adsorbierter Stoff} = \text{q Mole Verbindung}$$

so führt das Massenwirkungsgesetz in der Tat zu einer Gleichung

$$(\text{adsorbierter Stoff in Lösung})^p = \text{konst. } (\text{Verbindung})^q,$$

oder wenn man $\frac{p}{q} = \frac{1}{n}$ setzt

$$(\text{Verbindung}) = \text{konst. } (\text{adsorbierter Stoff in Lösung})^{\frac{1}{n}},$$

also zur Adsorptionsisotherme; es ist ja die Konzentration der Verbindung nichts anderes als das $\frac{x}{m}$ und die Gleichgewichtskonzentration des adsorbierten Stoffes in Lösung das c.

Wenn man auch so zur Adsorptionsisotherme gelangt, so bleibt vieles in dieser chemischen Auffassung auch jetzt noch wenig einleuchtend. Daß die Reaktionen bei den hochmolekularen Adsorbentien wie Kohle so schnell erfolgen, ist nicht so merkwürdig wie es zuerst scheint: auch viele Additionsreaktionen zwischen Pikrinsäure und Kohlenwasserstoffen usw. erfolgen sehr rasch. Seltsam bleibt es aber, daß so überaus verschiedene Stoffe wie Brom, Benzoesäure, Anilin und Phenol [1]) — um nur einige herauszugreifen — bei ihrer Einwirkung auf Kohle, daß so verschiedene Adsorbentien wie Kohle und Kieselgur bei ihrer Einwirkung auf Methylenblau, mit ganz wenig verschiedenen Molekularkoeffizienten in Reaktion treten; das $\frac{1}{n}$ liegt ja (s. S. 150—151) zwischen $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{5}$; bei den angeführten vier Stoffen ist der Unterschied noch kleiner, das $\frac{1}{n}$ hat Werte von 0,7 bis 0,5. Daß sich überhaupt so verschiedenartige Stoffe in einer Reaktion ersetzen können, sogar praktisch kaum von einander verschiedene Gleichgewichtskonstanten haben, scheint mir nicht

[1]) Letztere beide nach Versuchen von Masius, loc. cit. S. 149.

Digitized by Google

recht im Einklang mit dem Begriff des „Chemischen", zu stehen, zumal da es meist schwer halten würde, Eigenschaften anzugeben, durch die sich die Verbindung von den Komponenten unterscheidet.

Immerhin ist nicht zu bestreiten, daß die angeführten Gründe gegen eine chemische Auffassung nur Wahrscheinlichkeitsgründe sind. Spätere Erfahrungen mögen es vielleicht einmal als zweckmäßig erscheinen lassen, die Adsorptionsgleichgewichte unter die chemischen Gleichgewichte zu fassen (oder gar chemische Gleichgewichte unter die Adsorptionsgleichgewichte). Stets werden aber dann die letzteren durch ihre charakteristischen Eigentümlichkeiten:

die Adsorptionsisotherme $\frac{x}{m} = \alpha \cdot c^{\frac{1}{n}}$,

die geringe Veränderlichkeit des $\frac{1}{n}$,

die geringe Veränderlichkeit mit der Natur der festen Phase,

die große Einstellungsgeschwindigkeit,

die relativ geringe Verschiebung mit der Temperatur

als besondere Gruppe gekennzeichnet bleiben. Zur Zeit gewinnt man durch die Verknüpfung mit der Grenzflächenspannung eine Fülle von Beziehungen und Aufklärungen, während bei der chemischen Auffassung vieles sehr schwer verständlich bleibt, und man kaum zu neuen Versuchen angeregt wird.[1])

Es ist vielleicht nicht müßig, nochmals (siehe S. 154) zu betonen, daß chemische Einflüsse insofern stets zu berücksichtigen sind, als die Adsorption von der Grenzflächenspannung abhängt und diese notwendig durch die chemische Natur des adsorbierten Stoffes und (wenn auch in kleinerem Maße) durch die des Adsorbens bedingt ist. Jeder feinverteilte Stoff braucht deshalb nicht zu adsorbieren: wenn seine Grenzflächenspannung nicht merklich durch den betreffenden Stoff im Gasraum oder in der Lösung geändert wird, tut er es nicht.

Noch wesentlich unvorteilhafter als die Auffassung eines chemischen Gleichgewichts ist die einer festen Lösung des adsorbierten Stoffes im Adsorbens. Abgesehen von der unverständlichen Schnelligkeit der Gleichgewichtseinstellung müßte man zur Erklärung des gebrochenen Exponenten annehmen, daß der adsorbierte Stoff im Adsorbens dissoziiert ist, und zwar, da das $\frac{1}{n}$ zwischen $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{5}$ liegt, in 2 bis 5 Spaltstücke. Wie Brom und Bernsteinsäure überhaupt in der Kohle gespalten werden und warum

[1]) Siehe auch Freundlich, Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. **8**, 212 (1908).

Digitized by Google

sie beide in vier Spaltstücke zerfallen, ist in keiner Weise als plausibel einzusehen. Ohne diese Annahme käme man zur gewöhnlichen Verteilung nach dem Satze von Henry, d. h. statt der Adsorptionsisotherme hätte man eine durch den Nullpunkt gehende Grade (siehe Fig. 52, Kurve 2).

Es sei aber nochmals darauf hingewiesen, daß bei dem Vorgang, den man gemeinhin „Adsorption“ nennt, auch die Bildung fester Lösungen eingeschlossen sein kann. Man erinnere sich der mehrfach erwähnten Fälle (s. S. 112 u. 173), daß sich nach dem sich rasch einstellenden Gleichgewichtszustand ein meist über Wochen oder Monate sich erstreckende weitere Aufnahme des adsorbierten Stoffes erkennen läßt. Diese dürfte, wenn chemische Einwirkungen sicher ausgeschlossen sind, darauf zurückzuführen sein, daß der adsorbierte Stoff wirklich auch in die feste Phase hineindiffundiert und dort feste Lösungen bildet. In dieser Darstellung wurde die Bezeichnung „Adsorption“ ausschließlich auf die Oberflächenverdichtung angewandt, von der sich die Bildung fester Lösungen deutlich abhebt.

Digitized by Google

B. Disperse Systeme.

Allgemeines.

Wie schon erwähnt wurde (S. 2), sollten nach Wo. Ostwalds Vorgang als disperse Systeme solche verstanden werden, bei denen sich die beiden Phasen mit einer sehr großen Grenzfläche berühren. Während sich zwei Phasen unter gewöhnlichen Umständen ihrer Schwere nach ordnen, Flüssigkeiten also Gasen oder anderen Flüssigkeiten gegenüber horizontale Trennungsflächen zeigen. feste Körper solche, wie sie gerade durch die zufällige Gestalt bedingt sind, gibt es Systeme, bei denen die eine Phase in der andern so fein verteilt ist, daß das System als homogen erscheint, wenn man nicht gerade sehr kleine Raumteile miteinander vergleicht. Man sieht, bei diesen dispersen Systemen hat die eine Phase eine von der andern verschiedene Rolle: die eine hat wesentlich konvexe Grenzflächen, ihre einzelnen Teile sind von einander getrennt; dies ist die disperse Phase; die andere hat wesentlich konkave Grenzflächen, ihre Teile hängen zusammen; dies ist das Dispersionsmittel. Man kann auch mit Hardy[1]) erstere als die innere, letztere als die äußere Phase bezeichnen.

Eine der ersten Fragen, die aufgeworfen wurde, und aufgeworfen werden mußte, ist die: wie verhalten sich diese dispersen, „pseudohomogenen" Systeme zu den wirklich homogenen Systemen, den Lösungen im weitesten Sinn? Diese Frage wird besonders wichtig bei Systemen, in denen eine Flüssigkeit das Dispersionsmittel, eine Flüssigkeit oder ein fester Stoff die disperse Phase ist, und sie wird deshalb später (S. 308) näher erörtert werden. Bei den zunächst zu besprechenden Fällen, bei denen Gase die eine Phase bilden, handelte es sich bisher meist um Gebilde wie Nebel, Schäume u. dergl., deren Heterogenität nicht bezweifelt wurde. Erst in der letzten Zeit hat man mit gutem Grund auch Fälle im Gasraum als heterogen

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **33**, 326 (1900).

Digitized by Google

aufgefaßt, die sich nicht dem Augenschein als solche verrieten. Soviel mag schon hier gesagt werden, daß es jedenfalls zweckmäßiger ist, mit Wo. Ostwald anzunehmen, daß die homogenen Systeme, die wahren Lösungen, stetig in die dispersen Systeme übergehen, als nach scharfen und absoluten Unterscheidungsmerkmalen beider zu suchen.

Im allgemeinen gehören zu jedem Phasenpaar zwei disperse Systeme, je nachdem die eine oder andere Phase die Rolle der dispersen übernimmt; einige dieser Möglichkeiten fallen mit anderen zusammen oder sind ohne besonderes Interesse. Die Hauptfälle sind schon früher erwähnt worden (S. 2); für das Paar Flüssigkeit—Gas sind beide Fälle von Wichtigkeit: ist die Flüssigkeit die disperse Phase, das Gas Dispersionsmittel, so hat man Nebel; wenn das Gas disperse Phase, die Flüssigkeit Dispersionsmittel ist, Schäume. Der Rauch entspricht dem Nebel, nur daß jetzt eine feste Phase dispers ist; als feste Schäume sind, wie man sehen wird, manche Mineralien aufzufassen; aber diese Systeme sind, weil sehr starr, ohne besonderes Interesse. Auf die anderen Phasenpaare flüssig-flüssig und fest-flüssig, die vor allem wichtig sind, wird später näher eingegangen werden.

Eine überaus große Zahl der häufigsten und wichtigsten Gebilde, die natürlich vorkommen, sind disperse Systeme. Daher fordern sie eine gesonderte Behandlung, zumal da sie viele, sehr charakteristische Eigentümlichkeiten haben, was sich meist aus der hervorragenden Rolle der Grenzflächenenergie erklärt. Neben den allgemeinen Eigenschaften sind dann vor allem die Bildungs- und Beständigkeitsbedingungen der dispersen Systeme zu betrachten, ferner auch die gegenseitigen Umwandlungen, die manche von ihnen erfahren können.

I. Disperse Systeme mit der Trennungsfläche flüssig-gasförmig.

Bedingungen für die Bildung von Nebeln.

Ein System aus kleinen Tröpfchen einer Flüssigkeit, die in einem Gase gleichmäßig verteilt sind, ist ein Nebel. Damit er entstehe, muß ein übersättigter Dampf zur Kondensation gebracht werden, und zwar muß diese nicht stetig, sondern ziemlich plötzlich erfolgen. Ließe man einen nur wenig übersättigten Dampf sich stetig kondensieren, so würde sich im idealen Falle eine einzige Flüssigkeitskugel bilden, bezw. die Flüssigkeit würde sich auf benetz-

Digitized by Google

baren festen Oberflächen niederschlagen. Man muß also, um Nebel zu erzeugen, den Dampf rasch durch Abkühlung mehr oder minder stark übersättigen.

Die Bildungsbedingungen für einen Nebel entsprechen demgemäß wie schon oft betont wurde, dem Auskristallisieren übersättigter Lösungen. Wie dort bei starker Übersättigung unter allen Umständen Kristallisation erfolgt, bei mäßiger nur, wenn geeignete Keime vorhanden sind — es mag dahingestellt bleiben, ob eine „metastabile" Grenze existiert oder nicht —, so tritt bei sehr energischer Übersättigung eines Dampfes durch starke Abkühlung stets Nebelbildung ein, während bei mäßiger Abkühlung Kerne vorhanden sein müssen, um den Nebel zu erzeugen.

Der erste Fall ist von keinem besonderen Interesse: der entstehende Nebel ist sehr dicht und daher, wie man später sehen wird, nicht sehr definiert und beständig. Um so mehr Interesse beansprucht der zweite Fall, vor allem wegen der überaus mannigfachen und eigentümlichen Natur der wirksamen Kerne.

Was die Versuchsanordnung betrifft, so kann man die nötige Abkühlung des übersättigten Dampfes entweder dadurch erzeugen, daß man ihn adiabatisch ausdehnt, oder daß man ihn in eine kältere Atmosphäre treten läßt. Das erste Verfahren eignet sich vor allem für bestimmte quantitative Versuche und wird später etwas näher besprochen; das andere ist zwar weniger definiert, aber sehr bequem, um die verschiedenen wirksamen Kerne kennen zu lehren.

Man läßt in diesem letzteren Fall den Dampfstrahl der siedenden Flüssigkeit aus einer wenige Millimeter weiten Spitze des Siedegefäßes in die Atmosphäre des Zimmers austreten, und zwar sorgt man dafür, daß sich der Dampfstrahl nicht gerade in dem heißen Raume befindet, der lotrecht über der Heizflamme liegt. Will man einen definierten Zustand der Atmosphäre erzeugen, so leitet man den Strahl in ein größeres Glasgefäß, in das sich die gewünschten Kerne einführen lassen.

Es soll sich im folgenden nur um Wasserdampf und Luft als Dispersionsmittel handeln.

Tritt also ein Wasserdampfstrahl in die gewöhnliche, staubhaltige Zimmerluft aus, so sieht er ganz schwach weißlich aus; dies rührt von einer geringen und unregelmäßigen Kondensation her, die durch den Staub bedingt ist. Die Versuche von Aitken, Coulier, Kießling, R. v. Helmholtz[1]) u. a. haben gezeigt,

[1]) Wied. Ann. 27, 527 (1886); dort auch ältere Literatur.

Digitized by Google

daß zunächst Staubteilchen als Kerne wirken können. In einer staubfreien Atmosphäre ist der Strahl unter den gleichen Versuchsbedingungen unsichtbar.

Wenn man nun in den undeutlich-weiß von einem dunklen Hintergrunde sich abhebenden Strahl Flammengase, von Röntgenstrahlen durchleuchtete Luft u. a. einleitet, so wird der Strahl einmal deutlicher, zeigt verschiedene Farben oder wird auch weiß und undurchsichtig. Dies ist das von R. v. Helmholtz[1]) zuerst beobachtete „Dampfstrahlphänomen".

Die Erscheinung beruht darauf, daß unter den genannten Bedingungen Kondensationskerne in den Dampf gebracht werden, wodurch sich ein Nebel bildet, der aus sehr kleinen, gleichmäßigen und gleichmäßig verteilten Tröpfchen besteht. Das Auftreten der Farben hat verschiedene Ursachen: solange die Tröpfchen klein sind gegen die Wellenlänge des Lichts hat man es vor allem mit einer Zerstreuung des Lichts zu tun, mit dem „Tyndallphänomen", das später (S. 297 u. folg.) etwas näher zu besprechen sein wird. Bei größeren Tröpfchen treten die durch Beugung des durchgehenden Lichts hervorgerufenen Interferenzringe hinzu[2]).

Die wirksamen Kerne sind außerordentlich mannigfaltig. Das Dampfstrahlphänomen tritt zunächst immer dann auf, wenn die in den Strahl gelangende Luft Elektrizitätsträger enthält. Es wird daher von Kathoden-[3]), Röntgen-[4]), Bequerelstrahlen[5]) und ultraviolettem Licht großer Brechbarkeit[6]) erzeugt; man beobachtet das Phänomen ferner, wenn man dem Dampfstrahl eine mit einem Pol einer Elektrisiermaschine verbundene Spitze nähert und auch dann, wenn der Strahl sich zwischen zwei Platten befindet, zwischen denen Funkenentladungen oder dunkle Entladungen übergehen. Die Flammengase wurden als wirksam schon erwähnt, die „Emanation" des Phosphors ist auch nicht zu vergessen.

An der letzteren konnte Barus[7]) aber zeigen, daß die Elektrizitätsträger nicht die einzigen Kerne sind: eine Emanation, die

---

[1]) Wied. Ann. **32**, 1 (1887); R. v. Helmholtz u. Richarz, Wied. Ann. **40**. 161 (1890).

[2]) Siehe u. a. Bock, Wied. Ann. **68**, 674 (1894).

[3]) Lenard, Wied. Ann. **63**, 253 (1897).

[4]) Richarz, Wied. Ann. **59**, 592 (1896).

[5]) Lemme, Dissertat. Greifswald 1901.

[6]) Lenard u. Wolf, Wied. Ann. **37**, 443 (1889); Lenard, Drud. Ann. **1**, 486 (1900).

[7]) Phil. Mag. (6) **1**, 577 (1901).

Digitized by Google

ein elektrisches Feld passiert hatte, erzeugte genau das gleiche Aussehen des Dampfstrahls, wie eine, die keine Ionen verloren hatte. Beim Phosphor dürfte die langsame Oxydation, also das Auftreten des „aktiven" Sauerstoffes, die Bildung von Nebelkernen bedingen, die nicht mit den Elektrizitätsträgern identisch sind. Denn eine Reihe anderer langsamer Oxydationen und Reduktionen lassen nach den Versuchen von R. v. Helmholtz und Richarz Nebelkerne entstehen. Luft, die frische Schnittflächen von Natrium und Kalium berührt hat, wirkt auf den Dampfstrahl, ferner Äthylätherdämpfe u. a. m. Während Ozon an sich nicht wirksam ist, wird es sofort aktiv, wenn es Gelegenheit hat, andere Stoffe zu oxydieren, z. B. an Kautschuk vorbeistreicht oder mit in der Luft befindlichem Ammoniak reagiert u. dergl. Zerfallendes Ozon ist also aktiv, ebenso sich bildendes. Chlor, das mit ultraviolettem Licht bestrahlt worden war, löst das Dampfstrahlphänomen aus[1]); ebenso tritt es auf, wenn Salzsäure und Ammoniak sich im Strahl zu Salmiak vereinigen, nicht aber wenn fertige Salmiaknebel eingeführt werden.

Daß Staub wirksam ist, wurde schon erwähnt. Von Interesse ist noch, daß das Phänomen beobachtet wird in einem Raume, in dem glühende Metalle durch negative Elektrisierung zerstäubt werden. Platin, das in einer Luftatmosphäre sehr aktiv ist, wird in Wasserstoff, in dem es nicht zerstäubt, wirkungslos.

Schließlich kann man die Erscheinung auch erzeugen, indem man Stoffe, wie konzentrierte Schwefelsäure, Salzsäure, Ameisensäure u. a. in den Strahl hineinbläst, Stoffe also, die mit Wasser Lösungen von sehr geringem Dampfdruck geben.

Letzteres ist leicht zu verstehen, da es einfach einer stärkeren Übersättigung entspricht; auch die Nachbarschaft eines kalten Körpers ruft das Dampfstrahlphänomen hervor.

Etwas verwickelter ist der Einfluß der anderen Kerne. Es ist hierbei folgendes zu bedenken: die Bildung der ersten Tropfen muß auf ernstliche Hindernisse stoßen; nach einem früher schon angeführten Satz von W. Thomson (siehe S. 47) haben konvexe Oberflächen einen größeren Dampfdruck als ebene. Die ersten sehr konvexen kleinen Tröpfchen werden daher zu verdampfen bestrebt sein, d. h. sich selbst verzehren. Sind Staubteilchen von merklich weniger konvexen, möglicherweise zum Teil konkaven Flächen vorhanden,

---

[1]) Bevan, Phil. Trans. A. **202**, 71 (1904); Burgess u. Chapman, Journ. Chem. Soc. **89**, 1423 (1906); Weigert, Drud. Ann. **24**, 243 (1907).

Digitized by Google

so wird sich an ihnen der übersättigte Dampf leicht kondensieren. Vor allem kann man aber erwarten, daß der Staub benetzbar ist; nach den Überlegungen auf S. 180 liegt dann der Taupunkt bei höherer Temperatur als der Sättigungspunkt, d. h., die Bedingungen für die Kondensation sind sehr günstig.

Auch den Einfluß der Elektrizitätsträger konnte J. J. Thomson[1]) von diesem Standpunkt aus erklären. Die Überlegung auf S. 186 zeigt, daß eine elektrische Ladung das Bestreben hat, die Oberfläche einer Flüssigkeit zu vergrößern. Es folgt daraus, daß ein elektrisch geladener Tropfen ein geringeres Verdampfungsbestreben haben muß als ein ungeladener, sein Dampfdruck wird kleiner sein. Die elektrische Ladung begünstigt also im Gegensatz zur Oberflächenspannung die Tropfenbildung. Es ergibt sich so, daß selbst in ungesättigtem Wasserdampf sich Tröpfchen von einer Größe von etwa 0,3 $\mu\mu$ um die Elektrizitätsträger bilden müssen. Damit diese Tröpfchen zu größeren anwachsen, ist ein bestimmter Grad von Übersättigung erforderlich; J. J. Thomson fand bei einer quantitativen Durchführung dieser theoretischen Überlegungen einen Wert für diesen Übersättigungsgrad von etwa 3,5, was mit der Erfahrung gut übereinstimmt.

Bei den Kernen, die während chemischer Reaktionen vorhanden sind, ist es am einfachsten anzunehmen, daß es sich auch um Elektrizitätsträger handelt[2]), aber um solche von sehr geringer Beständigkeit. Die oben gegebene Erklärung würde also auch diesen Fall umfassen. Erst eine eingehende Untersuchung der fraglichen Reaktionen kann lehren, ob sie ausreicht oder ob neue Eigentümlichkeiten zu berücksichtigen sind.

Bisher war nur von Nebeln aus Wasser und Luft die Rede. R. v. Helmholtz und Richarz haben noch andere Gase untersucht, und zwar benutzten sie eine elektrisierte Spitze, um die Kerne zu erzeugen. Das Dampfstrahlphänomen war bei weitem am stärksten im Wasserstoff, stark in Luft, Sauerstoff und Kohlensäure, merklich schwächer im Stickstoff.

Zu Versuchen mit verschiedenen Flüssigkeiten eignet sich der Dampfstrahl schlecht: schwerer flüchtige als Wasser (wie Anilin) geben ohne Kerne zu dichte Nebel, leichter flüchtige (wie Alkohol) kondensieren zu schwer. In diesem Falle arbeitet man zweckmäßiger nach der Methode der adiabatischen Ausdehnung.

---

[1]) Elektrizitätsdurchgang in Gasen S. 148—153.

[2]) Siehe z. B. Weigert, Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 591 (1908).

Digitized by Google

Barus[1]) hat einige Versuche dieser Art angestellt, allerdings mehr um das Verhalten verschiedener Kerne (Phosphoremanation u. dergl.) in den Dämpfen verschiedener Flüssigkeiten kennen zu lernen, als um festzustellen, wie leicht ein Dampf bei gegebener Kernzufuhr Nebel bildet.

Nach der Methode der adiabatischen Ausdehnung untersuchte der genannte Forscher auch Kerne, die durch das Schütteln verschiedener Flüssigkeiten entstehen; er weist mit Recht auf die nahe Beziehung dieser Erscheinung zur Wasserfallelektrizität hin[2]).

Schöne Nebel aus den verschiedensten Stoffen beobachtete Tyndall[3]), als er die Wirkung des Lichts auf photochemisch empfindliche Gas- bezw. Dampfgemische (Butylnitrit plus Salzsäure u. a.) untersuchte; die schwerflüchtigen Reaktionsprodukte traten als Nebel auf, und er konnte es durch passende Wahl der Dampfdichte erreichen, daß der erst auftretende blaue Nebel längere Zeit unverändert blieb oder sich rasch zu dichten weißen Dämpfen weiter kondensierte. Bei großen Verdünnungen entstand unabhängig von der chemischen Natur der Flüssigkeit ein beständiger blauer Nebel.

Die optischen Eigenschaften der Nebel.

Die optischen Eigenschaften der Nebel überhaupt, zumal der sehr feinen, sind sehr wichtig, auch für die Kenntnis der kolloiden Lösungen. Es wurde mehrfach erwähnt, daß unter Bedingungen, unter denen sehr kleine Tröpfchen zu erwarten sind, das sogenannte Tyndallphänomen[3]) auftritt: sendet man durch ein Rohr, das einen solchen Nebel enthält, einen Lichtstrahl, so kann man von einer seitlichen Stellung aus seine Bahn verfolgen; sie erscheint, wenn alles hellere Licht abgeblendet ist, schön blau. Auch der Polarisationszustand des seitlich ausgestrahlten Lichtes ist charakteristisch: war das primäre, einstrahlende Licht etwa in einer vertikalen Schwingungsebene polarisiert, so wurde in einer horizontalen Ebene in derselben Richtung schwingendes Licht ausgestrahlt; ein Beobachter, der seitlich von rechts oder links das Rohr, in dem der Nebel erzeugt wurde, betrachtete (siehe Fig. 53), konnte den blauen Lichtweg verfolgen; das Rohr blieb aber dunkel, wenn er von oben oder unten hineinblickte. Es wurde also kein Licht seitlich in der Richtung ausgestrahlt, in der die Schwingung

[1]) Phil. Mag. (6) **4**, 262 (1902).
[2]) Phil. Mag. (6) **4**, 262 (1904).
[3]) Phil. Mag. (4) **37**, 384 (1869).

Digitized by Google

vor sich geht. Ist das einfallende Licht nicht polarisiert, so erweist sich der seitlich austretende Anteil desselben als polarisiert, und zwar schwingt das Licht (wesentlich) in einer Richtung, deren Ebene senkrecht zum einfallenden Lichtstrahl steht. In dieser Ebene ist auch der Anteil an polarisiertem Licht am größten; er nimmt ab, je mehr man sich der Einfallsrichtung des primären Strahles nähert. Diese eigentümlichen Polarisationserscheinungen unterscheiden das Phänomen grundsätzlich von einer Fluoreszenz.

Strutt[1]) (Lord Rayleigh) hat nun gezeigt, daß, wenn Teilchen, die klein sind gegen die Wellenlänge des Lichts, die Bahn eines Lichtstrahls stören, eine solche Zerstreuung des Lichts zu erwarten ist. Eine Reflexion oder Refraktion im gewöhnlichen Sinne kann nicht eintreten, denn sie setzt Flächen und Räume voraus, deren Längen Mehrfache der Lichtwellenlänge sind. Die Störung der Lichtschwingungen durch die kleinen Teilchen erklärt Strutt durch die Annahme, daß der Lichtäther durch sie gewissermaßen träger wird. Handelt es sich um geradlinig polarisiertes Licht, so müßte man sich, um die Störung aufzuheben, geeignet große periodisch eingreifende Zusatzkräfte denken, die offenbar in der Schwingungsrichtung zu wirken hätten. Gleich groß, aber entgegengesetzt gerichtet muß nun die Wirkung sein, die die Teilchen auf das Licht ausüben, da ja solche Zusatzkräfte fehlen: d. h. es entsteht eine periodische Störung in der gleichen Schwingungsrichtung, wie sie das einfallende Licht hat. Diese breitet sich nach allen Seiten aus, nur nicht in der Richtung, in der sich die Schwingung selbst vollzieht: für diese Richtung besteht ja keine transversale Komponente. Offenbar stimmt dies völlig mit den erwähnten Beobachtungen Tyndalls überein.

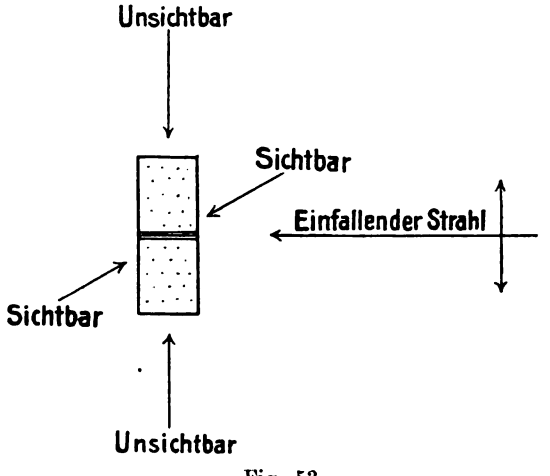


Fig. 53.

[1]) Phil. Mag. (4) 41, 107, 274, 447 (1871).

Digitized by Google

Aber auch die Abhängigkeit der Intensität des zerstreuten Lichts von der Größe der Teilchen und der Wellenlänge des auffallenden Lichts läßt sich mit Strutt durch Dimensionsüberlegungen ableiten. Betrachtet man eine Schwingung im Abstand r von einem störenden Teilchen, dessen Volum v ist, und bezeichnet man mit i das Verhältnis der Amplitude des zerstreuten Lichts zu der des auffallenden, so kann i von folgenden Größen abhängen: einmal von r und v, dann von der Lichtgeschwindigkeit c, der Wellenlänge λ und den hypothetischen Dichten d und d' des ungestörten und gestörten Äthers. Von diesen ist c die einzige Größe, die von der Zeit abhängt. Da i von der Zeit unabhängig ist, kann c im Ausdruck für i nicht vorkommen. d und d' sind die einzigen Größen, in denen die Dimension einer Masse auftritt; da i als Verhältniszahl von der Masse unabhängig ist, kann d und d' nun als Verhältnis im Ausdruck für i vorkommen. Bezüglich der übrigbleibenden Größen ist die einfachste Annahme die, daß die Störung mit der Größe des Teilchens wächst, mit der Größe des Abstandes abnimmt, also

$$i = f\left(\frac{v}{r}\right);$$

um i dimensionslos zu machen, muß im Raume noch das Quadrat einer Länge hinzutreten; da die einzige, noch nicht berücksichtigte Größe die Wellenlänge λ ist, gelangt man schließlich zum Ausdruck

$$i = f\left(\frac{v}{\lambda^2 r}\right).$$

Die Intensität des Lichts ist nun dem Quadrate der Amplitude proportional; es ergibt sich so

$$I = \varphi\left(\frac{v^2}{\lambda^4 r^2}\right).$$

Die Intensität des zerstreuten Lichts ist also dem Quadrate der Teilchengröße direkt, der vierten Potenz der Wellenlänge umgekehrt proportional. Die kleineren Wellenlängen sind demgemäß stark bevorzugt, wodurch sich die blaue Farbe des seitlich zerstreuten Lichts erklärt. Im durchfallenden Licht ist der Nebel natürlich rötlich, da das durchtretende Licht eben den kurzwelligen Anteil durch die seitliche Zerstreuung verloren hat.

Rayleigh[1]) hat diese Theorie erweitert und strenger gestaltet; er übertrug sie von der elastischen Lichttheorie in die elektromagnetische und entwickelte die genauen Formeln, in denen

[1]) Phil. Mag. (5) **12**, 81 (1881); **47**, 375 (1899).

Digitized by Google

der funktionelle Zusammenhang mit v und λ der gleiche blieb; als wesentlich traten noch die Brechungskoeffizienten des Mediums und der suspendierten Teile hinzu. Er dehnte dann die Betrachtungen noch auf den Fall aus, daß die Teilchen nicht mehr klein gegen die Wellenlänge sind.

Die Erfahrung lehrt nun, daß der blaue Nebel, den man unter geeigneten Bedingungen nach Tyndall oder R. v. Helmholtz erhält, tatsächlich die Farbe hat, wie sie die Theorie Rayleighs fordert. So fand z. B. Bock [1]), der spektrophotometrisch die Intensität des zerstreuten Lichts eines durch Salzsäure erzeugten blauen Strahls maß (siehe S. 295), folgendes Verhältnis der Intensitäten:

$$\text{rot} : \text{gelb} : \text{grün} : \text{blau} : \text{violett} = 1 : 1{,}5 : 2{,}9 : 4{,}4 : 9{,}8,$$

während sich der Wert von $\frac{1}{\lambda^4}$ für die Strahlen

$$700\,\mu\mu,\ 590\,\mu\mu,\ 540\,\mu\mu,\ 470\,\mu\mu \text{ und } 410\,\mu\mu$$

verhält wie

$$\text{rot} : \text{gelb} : \text{grün} : \text{blau} : \text{violett} = 1 : 2 : 2{,}8 : 4{,}9 : 8{,}5.$$

Die nicht gerade strenge Übereinstimmung erklärt sich aus zwei Gründen: einmal wurden nicht Strahlen bestimmter Wellenlänge, sondern Spektralzonen verglichen; ferner ist es fraglich, ob die Nebeltröpfchen wirklich klein gegen die Wellenlänge waren. Die Theorie läßt voraussehen, wie sich Farbe und Polarisationszustände ändern, wenn die Teilchengröße in die Nähe der Lichtwellenlänge kommt, und die Beobachtungen Tyndalls [2]), zeigen, daß derartige Änderungen bei feinen Nebeln sehr merkbar sind. Es würde aber zu weit führen, hierauf näher einzugehen.

Nur daran sei erinnert, daß das Licht des Himmels Polarisationszustände und eine Farbe hat, wie sie Rayleighs Theorie verlangt. So gab nach einem Versuch dieses Forschers [3]) blaues Himmelslicht ein Intensitätsverhältnis für die Spektrallinien

$$C : D : b_3 : F = 1 : 1{,}6 : 2{,}8 : 3{,}6,$$

während nach der Theorie das Verhältnis

$$C : D : b_3 : F = 1 : 1{,}6 : 2{,}5 : 3{,}2$$

sein sollte. Die Bläue des Himmels rührt jedenfalls zum Teil von einem Licht her, das durch seine in der Atmosphäre verteilten Wassertröpfchen u. dergl. zerstreut ist [4]).

---

[1]) Wied. Ann. **68**, 674 (1899).

[2]) Phil. Mag. (4) **37**, 387 (1869).

[3]) Phil. Mag. (4) **41**, 114 (1871).

[4]) Es ist bekannt, daß Goethes Farbenlehre von dieser Zerstreuung des Lichts als Grunderscheinung ausging und von ihr aus die meisten andern Farbenphänomene zu erklären suchte.

Digitized by Google

Weitere Eigenschaften der Nebel.

Bei gegebener stofflicher Zusammensetzung sind vor allem Tropfengröße und Tropfenzahl für einen Nebel kennzeichnend. Ist die erstere bestimmt, so ergibt sich die letztere, wenn die Gesamtmenge der verdichteten Flüssigkeit bekannt ist. Die Tropfenzahl eines Nebels ist dadurch wichtig geworden, daß ihre Messung zur Zeit die einzige Methode abgibt, um die Größe der Einzelladung eines Elektrizitätsträgers im Gasraum festzustellen. Unter der Annahme, daß jeder einzelne Träger Kern für ein Nebeltröpfchen wird — sie ist zulässig, wenn die Zahl der Träger nicht zu groß ist —, ergibt die Gesamtladung im Gasraum und die Tropfenzahl die Einzelladung. Die Tropfenzahl leitet sich, wie schon gesagt wurde, aus der Tropfengröße und der Gesamtmenge der kondensierten Flüssigkeit ab.

Um die Tropfengröße zu messen, bestimmt man die Fallgeschwindigkeit des Nebels, indem man das Herabsinken der scharfen oberen Nebelgrenze verfolgt. Aus der Fallgeschwindigkeit u ergibt sich der Radius r der Tröpfchen nach einer von Stokes abgeleiteten Formel

$$u = \frac{2}{9} \cdot \frac{g\, r^2}{\eta},$$

wo g die Beschleunigung durch die Schwere und η der Reibungskoeffizient des Gases ist. Hat man den Nebel durch adiabatische Ausdehnung eines Dampfes erzeugt, so läßt sich die Menge kondensierten Wassers berechnen, wenn man die Druckänderung, die Temperatur vor und nach der Expansion und die tiefste während derselben erreichte Temperatur kennt.

Kießling[1]), dann auch Barus[2]) und Bock[3]) haben auf optischem Weg die Tropfengröße zu messen gesucht, indem sie die Größe der Beugungsringe bestimmten, die auftreten, wenn ein Lichtstrahl durch den Dampf geschickt wird. Aber es scheinen hier noch eine Reihe unaufgeklärter Eigentümlichkeiten zu bestehen.

Wegen des großen Unterschieds in der Dichte zwischen Flüssigkeit und Gas setzt sich der Nebel je nach der Tropfengröße rascher oder langsamer ab. Daß die Absetzgeschwindigkeit um so größer ist, je größer der Dichteunterschied, also bei Wasserstoff merklich

---

[1]) Untersuchungen über Dämmerungserscheinungen usw. Hamburg und Leipzig 1888.

[2]) Phil. Mag. (6) **4**, 24 (1902); Americ. Journ. of Science **13**, 81 (1902); **15** 335 (1903); **22**, 342 (1906) u. a. m.

[3]) loc. cit. S. 294.

Digitized by Google

größer als bei den andern Gasen, beobachteten schon R. v. Helmholtz und Richarz.

Wie weit isotherme Destillation der Tröpfchen die Stabilität eines Nebels verändert, in welcher Weise die Größe der Tröpfchen mit seiner Beständigkeit zusammenhängt, vor allem wenn gleichzeitig elektrische Kräfte wirken, das sind Fragen, über die sich zur Zeit wenig Eindeutiges sagen läßt [1]). Jedenfalls werden die elektrischen Anziehungen zwischen Tröpfchen verschiedenen Potentials, die das Durchbrechen der letzten trennenden Luftschicht begünstigen (siehe S. 260), auch bei der Vergrößerung der Nebeltröpfchen von Bedeutung sein.

Bildungsbedingungen und Beständigkeit von Schäumen.

Ist das Gas die disperse Phase, die Flüssigkeit das Dispersionsmedium, so hat man einen Schaum vor sich: diese Definition ist zu allgemein insofern, als bei einem Schaum das Gas an Menge die Flüssigkeit weit überwiegt und nur dünne Flüssigkeitshäute die einzelnen Gaskammern voneinander trennen. Das andere mögliche System — eine kleine Menge Gas in Blasen in eine große Menge Flüssigkeit verteilt — ist wegen des großen Dichteunterschieds sehr wenig stabil und hat bisher keine ausgezeichneten Eigenschaften verraten.

Eine schaumartige Verteilung eines Gases in einer Flüssigkeit läßt sich praktisch immer erzielen, wenn man eine Flüssigkeit mit einem Gase schüttelt, ein Gas durch eine Flüssigkeit durchperlen läßt oder Gasblasen durch Sieden in einer Flüssigkeit erzeugt. Aber die gebildeten Schaumkammern sind meist von außerordentlich kleiner Lebensdauer. Die Frage, ob eine Flüssigkeit einen Schaum zu geben vermag, läuft darauf hinaus, ob sie die Entstehung dünner beständiger Flüssigkeitslamellen gestattet. Maßgebend sind hier vor allem die Eigenschaften der Flüssigkeit; die des Gases kommen nur ganz in zweiter Linie in Betracht.

Die Bildung einer Flüssigkeitslamelle bedeutet stets eine Oberflächenvergrößerung der Flüssigkeit über das Normale hinaus. Eine kleine Oberflächenspannung erleichtert diese notwendig, und die gut schäumenden Flüssigkeiten (Seifenlösungen u. dergl.) haben in der Tat alle kleine Oberflächenspannungen. Aber diese Eigenschaft ist keineswegs eine ausreichende Bedingung für die Fähigkeit zu schäumen: Flüssigkeiten wie Benzin, Benzol, Alkohol usw. geben durchaus keine beständigen Schäume.

[1]) Siehe J. J. Thomson, Elektrizitätsdurchgang in Gasen, S. 151—152. Barus, Phil. Mag. (6) **4**, 267—269 (1902).

Digitized by Google

Es liegt dies vor allem daran, daß diese Flüssigkeiten zu wenig zäh und zu flüchtig sind, weshalb die Lamellen leicht zerstört werden. Da aber merkliche Zähigkeit, geringe Flüchtigkeit und kleine Oberflächenspannung bei einer reinen Flüssigkeit vereint nicht vorkommen, so ergibt sich allein schon hieraus — andere Gründe finden sich später noch —, daß reine Flüssigkeiten nicht schäumen.

Dies tun ausschließlich Lösungen, und zwar vor allem wässerige von Stoffen, die die Oberflächenspannung stark herabsetzen; hierdurch ist eine merkbare Adsorption bedingt, und die wirksamsten Schaumbildner sind nun jene Stoffe, welche wie die Seifen, Peptone, gewisse Farbstoffe usw. feste oder zähe Häutchen geben (siehe S. 78). Sie werden später noch eingehender zu besprechen sein, da sie zu denen gehören, die in großer Verdünnung sich in den meisten Hinsichten wie „richtig gelöst" verhalten, in großer Konzentration entweder gallertartig erstarren oder ausflocken. Zum Teil handelt es sich auch darum, daß sie in der Oberfläche Umwandlungen erfahren, die zur Bildung sehr oberflächenaktiver oder schwerlöslicher Stoffe führen. Jedenfalls wird bei diesen Lösungen die Oberflächenschicht zäh, teilweise fest oder mit festen Teilchen durchsetzt sein.

Daß diese Bedingungen die Häutchenbildung sehr begünstigen müssen, ist einleuchtend: die geringe Oberflächenspannung gestattet das Ausziehen großer Oberflächen; da die Flüssigkeit zäh und wenig flüchtig, halten sich die entstandenen Lamellen. Es ist übrigens wahrscheinlich, daß die hier auftretenden Vorgänge noch verwickelter sind; z. B. wäre es möglich, daß die notwendig große Spannung der frisch erzeugten Fläche deshalb nicht nachteilig ist, weil Flächen großer Spannung zwischen solchen kleiner sind und nicht umgekehrt, was ein Zerreißen der Häute veranlassen würde; die verhältnismäßig rasche Adsorption würde verhindern, daß die Spannungsdifferenzen zu groß werden.

Quantitative Versuche über die Bildungsbedingungen von Schäumen sind noch nicht angestellt worden und sind auch sehr schwer anzustellen, weil so sehr kleine Stoffmengen von dem größten Einfluß sind. Es sei nur erwähnt, daß $3 \cdot 10^{-7}$ g Pepton auf einer Oberfläche von 1 qcm genügt, um ein festes Häutchen zu bilden und um gleichzeitig einen beständigen Schaum zu erzeugen (siehe S. 272; die Dichte des Peptons ist gleich 1 gesetzt). Die wichtige Rolle sehr kleiner Stoffmengen verursacht auch das „individuelle" Verhalten der Schäume, die Schwierigkeit einen Schaum herzustellen, dessen Eigenschaften mit dem eines andern,

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF
Digitized by Google

anscheinend gleich zusammengesetzten durchaus übereinstimmt. Man kann deshalb zur Zeit nicht entscheiden, ob das oft beobachtete gute Schäumen einer Alkohol-Wassermischung bestimmter Konzentration daher rührt, daß in ihr Oberflächenspannung, Zähigkeit und Flüchtigkeit glückliche Werte haben, oder ob kleine Verunreinigungen in der richtigen Konzentration die Schuld tragen.

Die Beständigkeit der Schaumlamellen wird durch die Schwerkraft nur sehr wenig gefährdet. Es wurde schon S. 273 darauf hingewiesen, daß eine Lamelle dadurch dünner wird, daß die Flüssigkeit in Kanälen am Rande herabläuft, nicht zwischen den zähen Grenzschichten der Lamelle selbst. In einem Schaum werden sich nur dort, wo mehrere Lamellen zusammenstoßen, derartige Abflußkanäle ausbilden; diese sind aber recht eng und die durch sie transportierte Flüssigkeitsmenge ist entsprechend klein. Man bedenke, daß diese letztere nach der Poiseuilleschen Formel der vierten Potenz des Radius proportional ist. Da somit dicke Lamellen ziemlich rasch dünner werden, dünne nur sehr langsam, so wird eine gewisse gleichmäßige Dicke begünstigt, was der Beständigkeit des Schaums sehr zu statten kommt.

Andere Einflüsse sind weit wichtiger für die Beständigkeit. Einmal können lokale Verschiedenheiten im Gesättigtsein des Dampfes die Dicke der Lamelle so weit verringern, daß sie sich neben den dickeren Teilen nicht im Gleichgewicht befindet. Mehr dürfte es bedeuten, wenn durch die Gegenwart andrer oberflächenaktiver Stoffe die schaumbildenden Substanzen von der Oberfläche verdrängt werden, oder wenn solche Stoffe vorhanden sind, die etwa die Oberflächenreaktion hemmen oder die verhindern, daß an der Oberfläche das gallertartige Erstarren oder Ausflocken des Schaumbildners statthat.

Schon Quincke[1]) erklärt die Erscheinung, daß einige Tropfen Äther Bierschaum zerstören, durch das Verdrängen von Oberflächenschichten. Aus einem der genannten Gründe ergibt sich auch, daß, wie Zawidzki[2]) beobachtet hat, Saponinlösungen bei wachsendem Alkoholzusatz von einer bestimmten Alkoholkonzentration ab nicht mehr schäumen. Ebenso geben Isobuttersäurelösungen bei Zusatz von Saponin keinen haltbaren Schaum; neutralisiert man die Säure aber, — befindet sich also statt der oberflächenaktiven Säure das nicht aktive Salz in der Lösung (siehe S. 63), — so schäumt die Flüssigkeit so stark wie eine reine Saponinlösung.

[1]) Wied. Ann. **35**, 580 (1888).

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 77 (1900).

Digitized by Google

Eine systematische Untersuchung der Schaumbeständigkeit verschiedener Lösungen, ihrer Fähigkeit Oberflächenhäute zu geben, eventuell vereint mit einer Prüfung der Flüssigkeit in der Masse wie in der Oberfläche unter dem Ultramikroskop, dürfte Aufschluß über die mannigfachen Eigenschaften verschiedener Schäume geben. Es sei bemerkt, daß die wesentlichen Gesichtspunkte für die hier entwickelte Auffassung der Schäume von Plateau[1]), dann ferner von Quincke[2]) entwickelt wurden.

Bei dem Interesse, das die Herstellung großer Schaumlamellen, Seifenblasen usw. hat, mögen einige Rezepte geeigneter Lösungen mitgeteilt werden. Zweierlei ist aber zu bemerken: eine Flüssigkeit, die einen haltbaren Schaum gibt, erlaubt nicht immer, große Lamellen zu erzeugen. Dazu gehört wahrscheinlich, daß die festen bezw. zähen Oberflächenmassen möglichst klein und homogen verteilt sind, denn zerstreute, größere feste Teile dürften das Ausziehn zu einer gleichmäßigen Lamelle stören. Ferner ist der bereits S. 303 erwähnte Punkt zu bedenken, daß kleine Stoffmengen die Beständigkeit so stark beeinflussen; Plateau[3]) fand z. B., daß er nur mit dem englischen Glyzerin von Price gute Seifenblasen erhielt, nicht aber mit deutschen Glyzerinen des Handels.

Rezept von Plateau. 1 Teil Marseiller Seife in 40 Teilen destillierten Wassers bei gelinder Wärme gelöst und filtriert; 3 Volume der Lösung + 2,2 Volume Glyzerin; das Gemisch bleibt 7 Tage stehen, wird dann durch Eintauchen in Eiswasser auf etwa + 3° abgekühlt, und der entstehende Niederschlag bei der gleichen Temperatur abfiltriert. Das Filtrat ist nach einigen Tagen zum Gebrauch geeignet.

Rezept von Terquem[4]). 20 g geschabte und getrocknete Marseiller Seife in 1 Liter warmen destillierten Wassers gelöst, bleibt 24 Stunden bei 10° stehn. Wird dann solange durch dasselbe Filter filtriert, bis die Lösung klar durchläuft. Zu je 100 g der Lösung werden 30 g Zucker zugefügt.

II. Disperse Systeme mit der Trennungsfläche fest-gasförmig.

Rauch und feste Schäume.

Ein Rauch entspricht, wie schon erwähnt, einem Nebel, dessen Teilchen fest statt flüssig sind. Er kann durch Kondensation von Dämpfen entstehen — z. B. bei der Verdichtung von Metalldämpfen — oder durch chemische Reaktionen, die im Gasraume erfolgen und zur Abscheidung einer festen Phase führen; so bilden sich die

[1]) Statique des liquides II, 1—119.
[2]) loc. cit. S. 304.
[3]) Statique des liquides I, 177.
[4]) Journ. d. Phys. 7, 340 (1878).

Digitized by Google

bekannten Kohlenstoffrauche der Flammen, der Salmiakrauch, den die Wechselwirkung von Ammoniak und Salzsäure erzeugt, u. a. m. Nach dieser Definition von Rauch wird man dann von einem Rauch sprechen, wenn man einen festen, gepulverten Stoff in einer Gasatmosphäre verstäubt; ein mit Mehlstaub erfüllter Raum enthält gleichfalls Rauch.

Was die Beständigkeit eines Rauches anbetrifft, so werden gleiche Überlegungen gelten wie für die Nebel (S. 301—302). Besonderes Interesse verdient die bekannte Erscheinung, daß eine Elektrisierung des Gases, vor allem durch eine Spitzenentladung, die Teilchen des Rauches sich zusammenballen läßt und zum Absetzen bringt[1]). Hierbei dürfte es vor allem auch darauf ankommen, daß durch nicht völlig symmetrische Elektrisierung der Teilchen ihre Vereinigung begünstigt wird, wie es S. 260 für Tropfen entwickelt wurde. Aber auch der elektrische Wind scheint den Vorgang zu beeinflussen. An Nebeln beobachtet man ähnliche Erscheinungen.

Eine der wenigen Eigentümlichkeiten der Rauche, die näher untersucht wurde, ist die charakteristische flimmernde Bewegung, die die einzelnen festen Teilchen unter dem Mikroskop bezw. Ultramikroskop erkennen lassen. Diese Bewegung entspricht durchaus der Brownschen Bewegung kleiner fester oder flüssiger Teilchen, die in einer Flüssigkeit suspendiert sind. Bodaszewski[2]) und Lehmann[3]) haben sie zuerst beobachtet, neuerdings Ehrenhaft[4]) und Molisch[5]) näher untersucht. Da die Einzelheiten dieser Erscheinung erst im Anschlusse an die Brownsche Bewegung beschrieben werden können, sei auf die Erörterung dieser (S. 324 u. folg.) verwiesen.

Es wäre nicht ausgeschlossen, daß sich die Adsorption von Gasen an festen Oberflächen bei den Prozessen geltend macht, in denen ein oxydierbarer Staub (Kohlen-, Mehl-, Reisstaub u. a. m.) in einer Sauerstoffatmosphäre explodiert.[6])

Als feste Schäume lassen sich einige Mineralien (Opal, Tabaschir u. a.) betrachten, die, wie eine mikroskopische Unter-

---

[1]) Nahrwold, Wied. Ann. **5**, 460 (1878); Aitken, Nature **29**, 322 (1884); Lodge, Nature **31**, 265 (1884); v. Obermeyer u. v. Pichler Ber. d. Wien. Akad. d. Wissensch. **93**, 408 (1886).

[2]) Beibl. **8**, 488 (1884).

[3]) Molekularphysik II, S. 5.

[4]) Bericht d. Wien. Akad. d. Wissensch. **116**, IIa, 1175 (1907).

[5]) Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. **2**, Supplementheft 1, S. IX (1907).

[6]) Eine Zusammenstellung der Literatur über diese Erscheinung findet sich bei Watson Smith [Journ. Soc. Chem. Industr. **25**, 54 (1906)].

Digitized by Google

suchung lehrt, aus einem mit Luft erfüllten System fester Lamellen bestehen. Das, was an diesen Gebilden von Interesse ist, ergibt sich bei der Betrachtung der Gele (S. 474).

III. Disperse Systeme mit den Trennungsflächen flüssig-flüssig und fest-flüssig.

Allgemeines.

Weitaus das meiste Interesse beanspruchen aber die dispersen Systeme mit den Trennungsflächen flüssig-flüssig und fest-flüsssig; umfassen sie doch jenes weite Gebiet der kolloiden Lösungen, das in den letzten Jahren wegen seiner physiologischen und technischen Bedeutung besonders eingehend bearbeitet worden ist. Die Erscheinungen an den Trennungsflächen flüssig-flüssig und fest-flüssig werden zweckmäßig zusammengefaßt behandelt. Einmal sind die festen Phasen, die vorkommen, meist amorph-fest; betrachtet man aber amorph-feste Stoffe als sehr zähe Flüssigkeiten, so würde die Mehrzahl der im folgenden zu erwähnenden Systeme unter den Begriff flüssig-flüssig fallen. Deshalb sind auch die Systeme flüssig-flüssig und fest-flüssig einander sehr ähnlich, und der Übergang von einem zum andern ist ein besonders häufiger und wichtiger Vorgang.

Stellt eine Flüssigkeit das Dispersionsmittel, eine Flüssigkeit oder ein fester Stoff die disperse Phase vor, so hat man Suspensionen oder Emulsionen im weitesten Sinne vor sich. Vielleicht ist es am einfachsten, diese Systeme als Suspensionen schlechthin zu bezeichnen. Von den Systemen mit einem festen Dispersionsmittel und einer flüssigen dispersen Phase sind diejenigen am wichtigsten, deren feste Phase amorph ist; dies sind die gelatinösen Gebilde, die Gele im weitesten Sinne. Von geringerem Interesse sind Systeme, wie manche Mineralien, bei denen ein starres, ev. auch kristallinisches Gerüst von vielen Flüssigkeitströpfchen durchsetzt ist. Die nachfolgende Darstellung zerfällt demgemäß in zwei Teile, von denen der erste die Suspensionen, der zweite die Gele behandelt.

Das Gebiet der Suspensionen selbst ist nun wiederum überaus mannigfaltig. Schüttelt man zwei wenig mischbare Flüssigkeiten oder ein festes Pulver mit einer Flüssigkeit, so erhält man eine „grobe" Emulsion oder Suspension, die sich dem bloßen Auge oder dem Mikroskop ohne weiteres als solche erweist. Ihre Beständigkeit ist zwar im allgemeinen gering, aber es gibt genug

Digitized by Google

Kunstgriffe, um sie wesentlich zu erhöhen, so daß die Suspension während beträchtlicher Zeiten als disperses System bestehen kann.

Werden die Teilchen oder Tröpfchen der dispersen Phase kleiner, so daß das Mikroskop die Heterogenität nicht verrät, wohl aber das Ultramikroskop, so nennt man diese dispersen Systeme kolloide Lösungen. Durch ihre sehr beträchtlichen Grenzflächengrößen sind ihre Eigenschaften (Reaktionsfähigkeit, Beständigkeit usw.) so ausgezeichnet, daß sie zu weit eingehenderen Untersuchungen angereizt haben als etwa die groben Suspensionen.

Es kam noch hinzu, daß man die kolloiden Lösungen nicht zuerst als Sonderfälle der Suspensionen kennen lernte, sondern vielmehr, wie schon der Name sagt, als Sonderfälle der wahren Lösungen. Graham[1]) war es bekanntlich, der als erster die Aufmerksamkeit darauf lenkte, daß es Stoffe gibt, die in Lösung ungehindert durch ein Pergamentpapiermembran hindurchdiffundieren, während andere es nicht tun; erstere nannte er kristalloid, letztere kolloid, „leimartig", weil Lösungen von Leim, Eiweiß usw. zu der letzten Gruppe gehörten. Es ist verständlich, wie von diesem Gesichtspunkt aus die sehr beträchtliche Größe der Molekeln als charakteristisch für den kolloid gelösten Stoff angesehen wurde; eine kolloide Lösung war demgemäß die Lösung eines hochmolekularen Stoffes.

Als später die van't Hoffsche Theorie der verdünnten Lösungen zu der Auffassung führte, daß eine verdünnte Lösung durchaus ein einphasiges System sei, da drängten sich die Fragen auf, ob die kolloiden Lösungen ein- oder zweiphasig seien, ob ein scharfer Schnitt zwischen ihnen und den verdünnten Lösungen zu ziehen sei u. a. m. Man wird wohl Wo. Ostwald[2]) Recht geben, daß es zweckmäßiger ist, Gemische zweier Stoffe allgemein als zweiphasig, also als dispers anzusehen; die wahren Lösungen, vor allem die verdünnten, sind dann charakteristische Grenzfälle, „molekulardisperse" Systeme, die sich als einphasig definieren lassen; der Übergang zu den Systemen, die unsere experimentellen Mittel als dispers erkennen lassen, braucht keineswegs unstetig zu sein; es können vielmehr alle möglichen Zwischenstufen zwischen wahren Lösungen und kolloiden Lösungen vorhanden sein. Solche beobachtet man in der Tat, wenn man von verdünnten Lösungen zu kon-

[1]) Lieb. Ann. **121**, 1 (1862).
[2]) loc. cit. S. 2.

Digitized by Google

zentrierten, von Lösungen von Stoffen mit kleinem Molargewicht zu solchen mit großem übergeht oder die Größe der suspendierten Teilchen außerordentlich verringert. Die kolloiden Lösungen stellen somit ein Zwischengebiet dar, in das man gelangen kann, mag man eine grobe Suspension sehr verfeinern oder die Teilchen einer wahren Lösung vergröbern.

Der Charakter eines Zwischengebietes äußert sich auch darin, daß man als „kolloide Lösung" Systeme sehr verschiedener Natur bezeichnet. Auf der einen Seite hat man solche (z. B. die kolloiden Metalllösungen), die sich nach Herstellungsart und Eigenschaften durchaus den groben Suspensionen anschließen, auf der anderen Seite solche (wie die Lösungen von Gelatine, Eiweiß, manchen Farbstoffen usw.), die weit mehr die Eigentümlichkeiten wahrer Lösungen erkennen lassen. Diese Verschiedenheit fiel von jeher auf und ist mehr oder minder ausgesprochen die Grundlage der meisten Einteilungsarten kolloider Lösungen gewesen. A. Müller[1]) unterscheidet Suspensionen feinerer Teile und Lösungen hochmolekularer Stoffe; Noyes[2]) spricht von kolloiden Suspensionen und kolloiden Lösungen und kennzeichnet beide durch experimentell bestimmbare Eigenschaften: die ersteren sind nicht zäh, nicht gelatinierbar und leicht durch Elektrolyte fällbar, die letzteren zäh, gelatinierbar und schwer durch Elektrolyte fällbar. Mit dieser Einteilung stimmt im wesentlichen die von Wo. Ostwald[3]) überein, der die erste Gruppe Suspensionskolloide, die letztere Emulsionskolloide nennt. Mir will es aus manchen Gründen zweckmäßiger scheinen, anschließend an Perrin[4]), die Bezeichnungen lyophobe und lyophile kolloide Lösungen für die beiden Arten zu verwenden. Im Laufe der nachfolgenden Betrachtungen wird sich zeigen, daß sich all diese Einteilungen im wesentlichen decken; erst ein näheres Eingehen auf die Eigenschaften macht sie verständlich.

Es sollen zunächst die Suspensionskolloide besprochen werden, also die kolloiden Lösungen, welche sich mehr den groben Suspensionen anschließen; ihnen folgen die Emulsionskolloide. Zu erwähnen ist noch, daß das Wort „Sol" gleichbedeutend mit kolloider Lösung verwendet wird, und daß, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, das Dispersionsmittel stets Wasser ist.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **36**, 340 (1903).

[2]) Journ. Americ. chem. Soc. **27**, 85 (1905).

[3]) loc. cit. S. 2.

[4]) Journ. de chim. phys. **3**, 84 (1905).

Digitized by Google

Es sei ferner noch bemerkt, daß das Wort „kolloid“ ausschließlich dazu gebraucht wird, ein zweiphasiges System mit flüssigem Dispersionsmittel und fester (bezw. flüssiger), disperser Phase zu kennzeichnen. Man begegnet sehr häufig dem Gebrauch, daß kolloid und amorph als gleichbedeutend verwandt werden. Dies wird durchaus vermieden, und es ist eine Sache für sich, daß es tatsächlich fast durchweg amorph-feste Stoffe sind, die die disperse Phase ausmachen, und daß dies seine guten Gründe hat.

a) Systeme mit flüssigem Dispersionsmittel.

I. Suspensionskolloide.

Allgemeine Eigenschaften grober Suspensionen.

Ehe auf die Suspensionskolloide selbst eingegangen wird, müssen die Eigenschaften grober Suspensionen etwas näher betrachtet werden. Sie sind, wie schon gesagt, dadurch definiert, daß makroskopische oder mikroskopische Tröpfchen einer wenig mischbaren Flüssigkeit, oder feste, unlösliche Teilchen in einer Flüssigkeit suspendiert sind: eine Aufschwemmung von Quarz, Kaolin oder Kohlepulver in Wasser sind die bekanntesten Systeme dieser Art. Ihre Beständigkeitsbedingungen werden besser im Zusammenhang mit denen der Sole erörtert.

Es sei zunächst der allgemeine Fall noch insofern eingeschränkt, als die Menge des Dispersionsmittels weitaus die der dispersen Phase überwiegen soll. Dann unterscheiden sich die Eigenschaften der Suspension nicht wesentlich von denen des reinen Dispersionsmittels, denn eine Einwirkung zwischen Dispersionsmittel und disperser Phase soll ja in keiner Weise stattfinden. Die Dichte ist nur insofern anders, als ein kleiner Teil der Volumeinheit durch einen Stoff von anderer Dichte ausgefüllt ist. Die Oberflächenspannung, Zähigkeit, Wärmeleitfähigkeit, elektrische Leitfähigkeit, der Gefrierpunkt, Siedepunkt sind im wesentlichen unverändert. Eigentümliches kann man im Grunde nur an den suspendierten Teilchen selbst erkennen. Sind sie fest, so kann man sie von der Flüssigkeit trennen, indem man die Suspension durch ein Filter mit genügend engen Poren gießt, und sie verraten ihre Anwesenheit durch das Licht, das sie reflektieren; sind sie flüssig, so machen sie sich vor allem durch die verschiedene Brechbarkeit bemerkbar. Im elektrischen Stromfeld tritt die S. 233 schon näher besprochene Kataphorese auf: die Teilchen wandern mit einer Geschwindigkeit von etwa $20 \cdot 10^{-5}$ cm/sec bei einem

Digitized by Google

Potentialgefälle von 1 Volt/cm zum negativen oder positiven Pol, und man unterscheidet demgemäß positive oder negative Suspensionen. Noch eine sehr eigentümliche Eigenschaft der suspendierten Teilchen verrät sich unter dem Mikroskop: man beobachtet dann in den meisten Fällen, daß sie sich in einer unaufhörlichen zitternden Bewegung befinden. Es ist dies die schon erwähnte Brownsche Bewegung. Da die Gesetzmäßigkeiten, die für sie gelten, fast ausschließlich mit dem Ultramikroskop an Solen festgestellt worden sind, so können sie erst später eingehender besprochen werden.

Ist das Dispersionsmittel keine reine Flüssigkeit sondern eine Lösung eines adsorbierbaren Stoffes, so wird sich nach dem Absetzen oder Abfiltrieren der aufgeschwemmten, festen Teilchen die durch die Adsorption hervorgerufene Konzentrationsverminderung bemerkbar machen: es werden ja die Adsorptionsversuche in Lösung meist in dieser Weise angestellt (siehe S. 148). Ist die disperse Phase flüssig, so hat man neben der Adsorption in hohem Maße die Verteilung des gelösten Stoffes in den beiden Phasen zu berücksichtigen.

Die allgemeinen Eigenschaften der Suspensionskolloide.

Die Suspensionskolloide oder lyophoben Sole (soweit das Dispersionsmittel Wasser ist, nennt man sie auch hydrophob) sind als disperse Systeme definiert, die sich erst unter dem Ultramikroskop unmittelbar als heterogen erkennen lassen, in ihren sonstigen Eigenschaften sich aber eng an die groben Suspensionen anschließen. Es gehören zu dieser Gruppe von Kolloiden die Sole der Metalle, der Sulfide, vieler Hydroxyde u. a. m.; zu den bekanntesten zählen die kolloiden Lösungen des Goldes, des Platins, des Arsentrisulfids, des Eisenhydroxyds.

Wenn auch auf die Herstellungsmethoden erst später näher eingegangen werden kann, so sei doch hier schon folgendes erwähnt: die wichtigste Art, die disperse Phase im Dispersionsmittel zu erzeugen, besteht darin, daß man im letzteren geeignete Reaktionen sich abspielen läßt, die zur Ausscheidung der dispersen Phase führen. Die Metallsole erhält man durch Reduktion von Metallsalzlösungen, die Sole der Sulfide, Ferrocyanide usw. durch Fällungsreaktionen usw. Da die Elektrolyte und andere Stoffe, vor allem Emulsionskolloide, die Bildungsbedingungen und Beständigkeit sehr stark beeinflussen, so besteht die präparative Kunst beim Herstellen von Solen besonders in der glücklichen Wahl dieser Bedingungen. Zur Gewinnung von Metallsolen wandte Bredig[1])

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 951.

Digitized by Google

zuerst die Methode an, daß er die Metalle mittels eines elektrischen Lichtbogens unter Wasser zerstäubte, d. h. sie verdampfen ließ und den Dampf abschreckte (siehe aber S. 374). Svedberg[1]) hat durch geschickte Abänderung der elektrischen Bedingungen mit dieser Methode eine große Zahl von kolloiden Metallösungen in organischen Flüssigkeiten bereitet.

Mit den groben Suspensionen haben die Suspensionskolloide zunächst das gemein, daß die spezifischen Eigenschaften des Dispersionsmittels bloß wenig geändert werden, was zum Teil daran liegt, daß die Menge der dispersen Phase meist nur gering ist.

Das konzentrierteste, haltbare Goldsol, das Zsigmondy[2]) erhalten konnte, enthielt 1,2 g Gold im Liter, das konzentrierteste Aurosulfidsol Schneiders[3]) 1,74 g im Liter; Linder und Picton[4]) erzielten ein Arsentrisulfidsol, das 44 g As_2S_3 im Liter enthielt, Geffcken[5]) ein Eisenhydroxydsol von 48 g $Fe(OH)_3$ im Liter. Dies dürften die höchsten Gehalte sein, die man bisher erreicht hat. Im allgemeinen bewegen sich die Mengen der dispersen Phase unterhalb 1 %, bei den kolloiden Metallösungen meist in der Gegend von 0,1 %.

Die Dichte ist nur insofern geändert, als Raum von der dispersen Phase eingenommen wird: sie ändert sich daher streng linear mit der Menge. Es genügt, eine Versuchsreihe von Linder und Picton[4]) für Arsentrisulfidsol anzuführen:

Tabelle 70.

Menge As_2S_3 im Liter	Dichte bei 22° beob.	Dichte als lineare Funktion der Menge berechnet
44 g	1,033 810	1,033 810
22	1,016 880	1,016 905
11	1,008 435	1,008 440
5.5	1,004 200	1,004 218
2,75	1,002 110	1,002 100
1.375	1,001 050	1,001 055
0.6875	1,000 535	1,000 525
0.3438	1,000 267	1,000 267
0.1719	1,000 137	1,000 134

[1]) Berl. Ber. **38**, 3616 (1905); **39**, 1705 (1906); siehe auch Nov. act. reg. soc. scient. Upsal. (4) **2** No. 1 (1907).

[2]) Lieb. Ann. **301**, 33 (1898).

[3]) Berl. Ber. **24**, 2242 (1891).

[4]) Journ. Chem. Soc. **67**, 71 (1895).

[5]) Zeitschr. f. phys. Chem. **49**, 299 (1904).

Digitized by Google

Bezüglich der Oberflächenspannung gegen Luft liegen nicht gerade zahlreiche Messungen vor. Bei einem Arsentrisulfidsol, das 20 g As_2S_3 im Liter enthielt, fanden Linder und Picton[1]) eine Steighöhe von 38,75 cm, während sie für reines Wasser unter den gleichen Versuchsbedingungen eine von 38,77 cm berechneten: bei einem Eisenhydroxydsol mit 27,2 g $Fe(OH)_3$ im Liter betrug die gleiche Größe 37,90 cm, die für Wasser berechnete 37,88 cm[2]). Auch Zlobickis[3]) Versuche ergaben, daß bei Silber-, Gold- und Platinsolen die Oberflächenspannung von der des Wassers nicht verschieden ist. Da die suspendierten Teile die Oberflächenspannung nicht erniedrigen, bilden sich keine festen Häutchen oder zähen Schichten an der Oberfläche: diese Sole schäumen daher nicht.

Auch die Grenzflächenspannung gegen feste Phasen dürfte nur wenig oder gar nicht durch die disperse Phase geändert werden. Dafür spricht die Beobachtung von Losev[4]), daß Blutkohle den Gehalt eines Eisenhydroxydsols überhaupt nicht ändert, also nichts adsorbiert. Allerdings beobachtete er bei einem Arsentrisulfidsol eine mäßige Abnahme der suspendierten Menge, und Vanino[5]) fand, daß beim Schütteln vieler Sole mit Baryumsulfat die disperse Phase mitgerissen wird. Aber der Vorgang hatte keinen sehr regelmäßigen Charakter (ein Teil des Sulfids hatte sich z. B. als Flocken abgesetzt), so daß es mehr den Anschein hat, als ob die Kohle bezw. das Baryumsulfat mechanisch suspendierte Teilchen mitnehme. Die Versuche von Biltz[6]), der Seide mit Suspensionskolloiden (Arsentrisulfid, Cadmiumsulfid u. a.) anfärbte, lassen sich auch nicht als regelrechte Adsorptionen auffassen; denn sie wurden unter Erwärmen vorgenommen, und hierbei werden diese Sole leicht ausgeflockt. Möglicherweise handelt es sich um ein Zusammenballen verschieden stark elektrisierter Teilchen, wie es später (S. 346—347) zur Erklärung des Ausfällens der Sole berücksichtigt wird. Eine systematische Untersuchung des Verhaltens hydrophober Sole gegen Adsorbentien wäre aber jedenfalls von Wert.

Die Kompressibilität dieser Kolloide ist noch nicht gemessen worden: sie dürfte sich voraussichtlich wie die Dichte einfach additiv aus den Kompressibilitäten des Dispersionsmittels und

[1]) Journ. Chem. Soc. **67**, 72 (1895).
[2]) Journ. Chem. Soc. **87**, 1924 (1905).
[3]) Bull. de l'Acad. de Scienc. de Cracov. 1906, S. 488.
[4]) Siehe Freundlich, Über die Adsorption in Lösungen, Leipzig 1906, S. 93.
[5]) Berl. Ber. **35**, 662 (1902); Vanino u. Hartl, Berl. Ber. **37**, 3620 (1904).
[6]) Berl. Ber. **37**, 1766 (1904).

Digitized by Google

der dispersen Phase ergeben. Es spricht hierfür der Umstand, daß die mit der Kompressibilität eng verknüpfte[1]) Lösefähigkeit für Gase durch die disperse Phase nicht merklich verändert wird. Geffcken[2]) fand, daß die Löslichkeit von Sauerstoff und Stickoxydul bei 25° in einem Eisenhydroxydsol und von Kohlensäure in einem Arsentrisulfidsol praktisch von der in reinem Wasser nicht verschieden war; oder richtiger, sie war meist ein wenig kleiner: berücksichtigte man aber das Volum, das die disperse Phase einnahm, so war die Lösefähigkeit des Wassers unverändert geblieben. Allerdings beobachtete Geffcken, daß Kohlensäure von einem Eisenhydroxydsol (48 g $Fe(OH)_3$ im Liter) sehr viel reichlicher aufgenommen wurde als von reinem Wasser; die Löslichkeit bei 25° betrug 0,928, während die für reines Wasser 0,8255 war. Diese durchaus umkehrbare Mehraufnahme dürfte als eine Adsorption der Kohlensäure an der Grenzfläche der Eisenhydroxydteilchen aufzufassen sein (chemische Wechselwirkung?); leider wurde die Konzentrationsfunktion nicht aufgenommen.

Auch die Zähigkeit der hydrophoben Sole ist gegen die des Wassers meist nur wenig verändert, wobei hier wieder zu bedenken ist, daß der Gehalt an suspendiertem Stoff gewöhnlich nur klein ist. Woudstra[3]) fand bei einem nach Muthmann aus Silberzitrat gewonnenen Silbersol, das 0,49 g Ag i. L. enthielt, eine um etwa 5 % größere Zähigkeit als in reinem Wasser, bei einem andern, 0,38 g Ag i. L. enthaltenden Präparat nur eine um etwa 1 % größere. Ein Eisenhydroxydsol hatte eine verhältnismäßig noch kleinere Zähigkeit[4]). Wichtig ist, daß beim Ausfällen der Sole durch Elektrolyte die Zähigkeit abnimmt[3]), was auf die Verkleinerung der Grenzfläche zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel zurückzuführen sein dürfte. Dies ist ein bedeutsamer Unterschied gegenüber dem Verhalten der Emulsionskolloide (siehe S. 408). Für die Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit u. a. m. der Suspensionskolloide habe ich keine Angabe finden können.

Bezüglich der bisher besprochenen Eigenschaften unterscheiden sich die hydrophoben Sole nicht wesentlich von ihrem Dispersionsmittel, sie gleichen also darin durchaus den groben Suspensionen: es handelt sich sozusagen um negative Kennzeichen. In den nachfolgenden Abschnitten kommen nun die Eigentümlichkeiten zur Sprache, durch die sich die Sole positiv charakterisieren lassen.

[1]) Ritzel, Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 319 (1907).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **49**, 299 (1904).
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **63**, 619 (1908).
[4]) Woudstra, cit. nach Chem. Zentralbl. 1908, II, S. 1557.

Digitized by Google

Die optischen Eigenschaften der Suspensionskolloide.

Bei den Nebeln brachte die Untersuchung der optischen Eigenschaften weitgehende Klarheit, noch wichtiger war die Auskunft, die sie bei den Solen gab. Auch hier läßt ein von der Seite betrachteter Lichtstrahl seine Bahn erkennen, und das seitlich zerstreute Licht erweist sich als in ähnlicher Weise polarisiert (siehe S. 297 u. folg). Die Sole zeigen also das Tyndallphänomen, und man schloß daraus mit Recht[1]) — zu einer Zeit, als noch Meinungsverschiedenheit darüber herrschte, ob Sole homogene Lösungen seien oder nicht — daß in ihnen Teilchen vorkämen, die klein sind gegen die Wellenlänge des Lichts, daß sie also heterogene Systeme seien.

Entschieden wurde diese Frage, als man versuchte, ein mikroskopisches Verfahren anzuwenden: Siedentopf und Zsigmondy[2]) gelangten so zur Konstruktion des mehrfach erwähnten Ultramikroskops, durch das der ganzen Kolloidchemie ein anderes Gepräge gegeben wurde. Bei dem Ultramikroskop kommt nicht das seitlich zerstreute Licht eines Sols als Ganzes ins Auge, sondern durch eine geeignete Versuchsanordnung sieht man das zerstreute Licht jedes einzelnen Teilchens als einen Lichtfleck. Damit man dies schwache Licht sehen kann, darf einmal kein fremdes Licht stören: man beobachtet im dunkeln Felde; ferner muß das einfallende Licht möglichst intensiv sein, da ja das seitlich zerstreute proportional an Intensität zunimmt. Damit das Licht eines einzelnen Teilchens ins Auge gelangt, muß die beleuchtete Schicht möglichst dünn sein, weil sonst mehrere Teilchen über einander gelagert sein könnten.

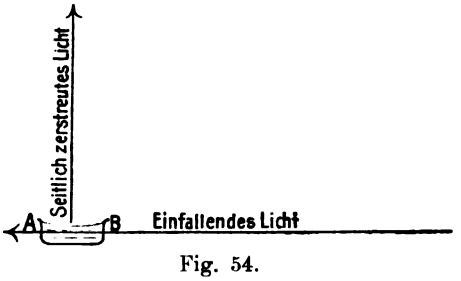


Fig. 54.

In Fig. 54 ist das Ultramikroskop von Siedentopf und Zsigmondy schematisch dargestellt; es wird das einfallende Licht der Sonne (oder einer Bogenlampe) durch eine geeignete Kombination von Linsen, Spalt und Blende so geleitet, daß eine nur wenige Tausendstel Millimeter dicke Schicht AB unter dem Mikroskop von der Seite her beleuchtet wird. Befindet sich eine völlig homogene Flüssigkeit in diesem erhellten Raume, so tritt kein seitlich zer-

[1]) Bredig, Anorgan. Ferm. S. 21.
[2]) Drud. Ann. **10**, 1 (1903).

Digitized by Google

streutes Licht in das Mikroskop, sein Feld bleibt völlig dunkel. Enthält die Flüssigkeit gröbere Teilchen, so wird von deren Flächen Licht reflektiert, und man erblickt stark leuchtende Flecken. Sind die Teilchen kleiner als Lichtwellenlänge, so sieht man meist charakteristisch gefärbte Scheibchen des zerstreuten Lichts sich im Felde bewegen (diese Bewegung ist die später zu erörternde Brownsche Bewegung). Man erkennt also die Teilchen nicht selbst, kann sich daher auch von ihrer Farbe, Form usw. kein Bild machen, sondern sieht nur das nach den Seiten ausgehende Licht, d. h. die Basis eines Lichtkegels, dessen Größe in die mikroskopisch unterscheidbare Größe von mehreren Lichtwellenlängen fällt.

Eine Diskussion[1]) der maßgebenden Faktoren lehrt, daß man mit dem Ultramikroskop noch eine lineare Größe von $6 \cdot 10^{-7}$ cm $= 6\,\mu\mu$ erkennen kann, also etwa $^1/_{100}$ Lichtwellenlänge.

Außer der Konstruktion von Siedentopf und Zsigmondy sind noch andere Ultramikroskope vorgeschlagen worden, von denen vor allem die Anordnung von Cotton und Mouton[2]) zu nennen ist. Es wird bei dieser nicht eine dünne Schicht streng seitlich beleuchtet und so vermieden, daß direktes Licht ins Mikroskop gelangt; das Licht durchsetzt das disperse System vielmehr auf einem winkligen Weg derart, daß es an einem oberen Deckglas total reflektiert wird. Dies letztere muß natürlich sehr rein sein, damit nicht durch störende Reflexionen Licht nach oben gelangt. Der Vorteil dieser Anordnung ist die größere Einfachheit und Billigkeit; ihr Nachteil besteht darin, daß die beleuchtete Schicht nicht in einer Ebene liegt und nicht einfach begrenzt ist.

Das Ultramikroskop brachte zunächst den wesentlichen Fortschritt, daß die allerdings schon nach dem makroskopischen Verhalten nicht mehr anzuzweifelnde Heterogenität der kolloiden Lösungen der Metalle, Sulfide, Hydroxyde usw. dem Auge direkt sichtbar gemacht wurde[3]). Sie unterscheiden sich so wesentlich von den verdünnten Lösungen im Sinne van't Hoffs, die auch unter dem Ultramikroskop durchaus homogen sind: es konnte daher von „Metallösungen“ nicht mehr die Rede sein.

Von optischen Eigenschaften der Sole, die sich der makroskopischen Betrachtung aufdrängen, sind vor allem die Farbe, ferner

---

[1]) Drud. Ann. **10**, 14 (1903).

[2]) C. R. **136**, 1657 (1903).

[3]) Siehe Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide S. 146—150; Biltz und Geibel, Götting. Nachr.: **1906**, 141.

Digitized by Google

die Menge und der Polarisationszustand des seitlich ausgestrahlten Lichts zu nennen. Was zunächst die Farbe anbetrifft, so sind bekanntlich viele Sole tiefgefärbt: Hydrosole des Goldes erhält man von rubinrot bis blau, die des Silbers von gelb bis graugrün, die des Platins sind schwarz, die des Arsentrisulfid rotgelb, die des Eisenhydroxyds rotbraun usw. Man könnte vielleicht vermuten, daß dies im Widerspruch mit der Rayleighschen Theorie (siehe S. 299) stände, nach der alle Sole die charakteristische blaue Farbe im auffallenden Licht haben sollten. Dies gilt aber nur für den Fall, daß beide Phasen Isolatoren sind. Tatsächlich ist auch eine feine Schwefelemulsion, wie sie durch Einwirken von Säuren auf Thiosulfatlösung entsteht, oder eine Mastixemulsion (siehe S. 366) blau[1]). Aber bei den meisten Solen liegt es anders; die disperse Phase besteht aus mehr oder minder guten Leitern der Elektrizität, die das Licht stark absorbieren. Die Frage, in welcher Weise die Theorie von Rayleigh zu erweitern ist, um die an Metallsolen beobachtete Lichtabsorption zu erklären, wurde in der letzten Zeit eingehend erörtert[2]), ohne daß man bis jetzt im stande ist, die ziemlich verwickelten Erscheinungen völlig zu deuten. Nur soviel sei erwähnt: die Absorptionskurven dieser Sole zeigen ziemlich ausgeprägte Maxima; sie hängen stark von der Teilchengröße ab und daher auch davon, ob ein Sol lauter gleich große Teilchen enthält oder nicht. Die bloße Ausdehnung der Rayleighschen Theorie auf vollkommene Leiter genügt nicht zur Erklärung. In vielen Fällen gelangt man zu einer Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung, wenn man die für das massive Metall gefundenen optischen Konstanten in die Rechnung einführt (siehe S. 364); aber in anderen Fällen dürfte es nötig sein, besondere Modifikationen des Metalles anzunehmen.

Eigentümliche Farbverhältnisse fand Svedberg[3]) bei den von ihm bereiteten Metallsolen in nicht wässerigen Lösungsmitteln. Die Sole der Alkalimetalle in Äthyläther zeigten dieselbe Farbe wie die Dämpfe der betreffenden Metalle, was die nachfolgende Tabelle erkennen läßt.

---

[1]) Siehe u. a. E. Müller, Drud. Ann. **24**, 14 (1907).

[2]) Siehe darüber Ehrenhaft, Ber. d. Wien. Akad. d. Wissensch. IIa. **112**, 181 (1903) u. **114**, 1115 (1905); Maxwell Garnett, Phil. Trans. **203**, 385 (1904); **205**, 237 (1906); Mie, Drud. Ann. **25**, 377 (1908); Steubing, Drud. Ann. **26**, 329 (1908).

[3]) Berl. Ber. **39**, 1705 (1906).

Digitized by Google

Tabelle 71.

Metall	Farbe des Sols	Farbe des Dampfes
Li	braun	—
Na	purpur - violett	purpur
K	blau	blaugrün
Rb	grünlichblau	grünlichblau
Cs	blaugrün	—

Es ist wichtig, daß Maxwell Garnett[1]) aus theoretischen Gründen zu der Anschauung gelangt, ein System aus sehr kleinen Metallkugeln müsse im Grenzfall die gleiche Farbe haben wie der Dampf des Metalles. Übrigens ist nach Svedberg[2]) das Natriumsol auch in Pentan und flüssigem Methan rötlich, das Kaliumsol blau.

Menge und Polarisationszustände des seitlich ausgestrahlten Lichtes sind gleichfalls stark von der Teilchengröße abhängig; will man eindeutige Ergebnisse erzielen, so bedarf man daher durchaus Sole mit möglichst gleich großen Teilchen. Die Theorie fordert, daß bei Teilchen mit einem Durchmesser unter 100 $\mu\mu$ das Maximum der Polarisation unter 90° gegen die Richtung des einfallenden Strahls liege, und zwar soll das gesamte Licht linear polarisiert sein; bei größeren Teilchen nimmt der Betrag an unpolarisiertem Licht zunehmend zu, und das Maximum der Polarisation verschiebt sich zu größeren Winkeln. Steubing[3]), der mit Solen von gleichgroßen Teilchen arbeitete, fand dies durchaus bestätigt.

Größe, Gestalt und Formart der kolloiden Teilchen.

Das Ultramikroskop ermöglicht die Bestimmung der Teilchengröße. Direkt durch Ausmessung des mikroskopischen Bildes läßt sie sich natürlich nicht ermitteln, wohl aber mittelbar in der nachfolgenden Weise[4]): durch Analyse des Sols ergibt sich die Gesamtmenge a der kolloiden Teilchen; mit dem Ultramikroskop kann man ihre Zahl in der Volumeinheit n bestimmen. Hieraus läßt sich, wenn die Dichte ϱ bekannt ist, das Volum eines einzelnen Teilchens $v = \frac{a}{n \cdot \varrho}$ ableiten. Bezüglich der Analyse wird später (S. 379) einiges bemerkt werden. Zum Auszählen eignet sich nur die Anordnung von Siedentopf und Zsigmondy; man kennt ja durch die optische Führung des beleuchtenden Lichts die Dicke

[1]) Philos. Trans. **205**, 241 u. 251 (1906).
[2]) Nov. act. reg. Soc. scient. Upsal. (4) **2**, No. 1, S. 76—77.
[3]) loc. cit. S. 317.
[4]) Siedentopf u. Zsigmondy, Drud. Ann. **10**, 16—29 (1903).

Digitized by Google

der beleuchteten Schicht und kann dann in einer Fläche des mikroskopischen Bildes von bekannter Größe die leuchtenden Scheibchen zählen.

Sind die Teilchen in lebhafter Brownscher Bewegung, wie das in Solen regelmäßig der Fall ist, so versagt diese Methode. Man kann sich aber dadurch helfen, daß man statt zu zählen mit dem Okularmikrometer den mittleren Teilchenabstand r schätzt. Es kommt dann auf den Raum r^3 ein Teilchen, auf den Raum 1 demgemäß $n = \frac{1}{r^3}$ Teilchen; für das Volum eines derselben gilt also

$$v = \frac{a \cdot r^3}{\varrho}.$$

Messungen dieser Art sind für eine Reihe kolloider Lösungen ausgeführt worden. Es hat sich aber gezeigt, daß sich die Sole bezüglich der Teilchengröße im höchsten Grade individuell verhalten. Je nach der Herstellungsart, Vorbehandlung u. a. m. erhält man Sole, in denen ziemlich gleichmäßig große Teilchen von einem Durchmesser zwischen 6 und 250 $\mu\mu$ vorhanden sind: Submikronen werden diese Teilchen zweckmäßig genannt. Manche enthalten auch viele Teilchen — Mikronen — die größer als 250 $\mu\mu$ sind, und die daher unmittelbar im gewöhnlichen Mikroskop zu erkennen sind. Es gibt aber ferner Sole, die auch unter dem Ultramikroskop nicht aufgelöst werden, sondern nur einen schwachen Lichtkegel geben; bisweilen fehlt auch dieser. Wenn Teilchen in diesen Solen enthalten sind, so sind sie kleiner als 6 $\mu\mu$. Daß aber noch eine Heterogenität vorliegt, geht daraus hervor, daß die Teilchen eines solchen Sols als Kerne für die Ausscheidung einer anderen Phase wirken. Zsigmondy[1]) hat gezeigt, daß in einer Lösung, in der eine langsame Reduktion des Goldes oder Silbers vor sich geht, die noch nicht zur Ausscheidung des Metalls geführt hat, der Zusatz eines „Amikronen“ (Teilchen kleiner als 6 $\mu\mu$) enthaltenden Goldsols die Reduktion stark beschleunigt; und zwar scheidet sich das Gold oder Silber an diesen Amikronen ab und vergrößert sie zu Submikronen, die sich unter dem Ultramikroskop erkennen lassen. Es gelang Zsigmondy sogar, indem er mit einem nur Amikronen enthaltendem Goldsole eine alkalische Goldchlorid-Formaldehydlösung impfte, ein zwar amikronisches, aber gröberes Sol zu erhalten; dies wieder zum Impfen benutzt, gab schon ein submikronisches

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **56**, 65 u. 77 (1906).

Digitized by Google

Sol usw. In dieser Weise entstanden eine Folge von Goldsolen mit Teilchen, deren Größe bewußt variiert worden war.

Auch über die Form der Teilchen gibt das Ultramikroskop unmittelbar keine Auskunft: die Abbildung ist ja keine ähnliche. Mittelbar kann man aus den optischen Eigenschaften einen Schluß auf die Gestalt der Teilchen ziehen. Die oben erwähnten Rechnungen von Maxwell Garnett[1]) und Mie[2]) an Metallsolen setzen kugelförmige Teilchen voraus. Aus der Tatsache, daß Beobachtung und Berechnung zum Teil gut übereinstimmen, könnte man also schließen, daß die suspendierten Teilchen Kugeln sind. Es sind freilich einige Abweichungen von der Theorie vorhanden, die Mie gerade darauf zurückführen möchte, daß die Annahme der Kugelform doch nicht ganz zulässig ist.

Was die Formart der kolloiden Teilchen betrifft, so ist die Frage danach deshalb nicht ganz einfach zu erörtern, weil die Teilchen von einer Größe sind, die in der Gegend der Dicke der Übergangschicht oder der Weite der molekularen Wirkungssphäre liegt (siehe S. 277), und das Verhalten der verschiedenen Formarten in diesem Größengebiet nicht zuverlässig bekannt ist. Der Umstand, daß man bei den genannten Metallsolen mit einiger Wahrscheinlichkeit zu einer Kugelform der Teilchen gelangt, macht es sehr wahrscheinlich, daß eine Grenzflächenspannung bei ihrer Bildung wirksam war, daß sie also aus einer zähflüssigen bzw. amorph-festen Substanz bestehn.

So überraschend dies auf den ersten Blick für Metalle erscheint, so sehr wird es meines Erachtens durch die folgenden Überlegungen gestützt: die Metallsole werden entweder durch chemische Reaktionen, bei denen das Metall als neue Phase auftritt, gewonnen oder durch plötzliches Abschrecken von Metalldämpfen (siehe S. 312). Gerade beim Auftreten neuer Phasen hat sich Ostwalds Regel vom Erstauftreten der unbeständigen Form in ungezählten Fällen bestätigt.

Es sei nur von neuern Arbeiten auf die Untersuchung von Smith und Brownlee[3]) verwiesen; nach dieser scheidet sich Schwefel, der durch irgendwelche Reaktion in Lösung entsteht, erst als Flüssigkeit aus, dann entstehen Sphärokristalle, schließlich Kristalle. Von älteren Arbeiten seien noch die von Vogel-

[1]) loc. cit. S. 317.
[2]) loc. cit. S. 317.
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 213 (1908).

Digitized by Google

sang[1]) genannt. Aus der Praxis des organischen Chemikers ist das ölige Auftreten einer neuen Phase die alltäglichste Erfahrung. Man wird danach auch für die Metalle annehmen dürfen, daß sie erst als unterkühlte Flüssigkeiten, also in amorph-fester, kugeliger Form erscheinen. Wenn dies schon für die Metalle durch die optischen Eigenschaften der Sole nahegelegt wird, so darf man es für die Sole der Sulfide, Hydroxyde, des Schwefels, Selens u. a. mit noch größerem Recht annehmen.

Als Ergebnis dieses Abschnitts läßt sich also sagen: die Suspensionskolloide enthalten meist Teilchen, deren Durchmesser zwischen 250 und 6 $\mu\mu$ (Submikronen) liegt, vielfach auch solche, die kleiner als 6 $\mu\mu$ sind (Amikronen); wahrscheinlich sind die Teilchen kugelig und amorph-fest.

Die chemische Natur der kolloiden Teilchen.

Es war bisher immer von den Solen des Eisenhydroxyds, des Arsentrisulfids usw. die Rede; wollte man aber nun annehmen, daß die disperse Phase wirklich aus reinem Eisenhydroxyd oder reinem Arsentrisulfid zusammengesetzt ist, so dürfte man recht fehl gehn. Schon die Herstellungsbedingungen machen es unwahrscheinlich, daß die disperse Phase aus chemischen Individuen besteht. Bildet sie sich doch meist durch die Wechselwirkung mehrerer gelöster Stoffe in so starker Verteilung, daß die Voraussetzungen für eine Adsorption der Ausgangsstoffe oder der gelöst bleibenden Endprodukte die denkbar günstigsten sind. Man beachte, daß ein Goldsol, das 1 g Au im Liter enthält, bei einem mittleren Durchmesser der Teilchen von 50 $\mu\mu$ eine Grenzfläche von 6 qm entwickelt.

Schon Linder und Picton[2]) beobachteten, daß die Teilchen in den Sulfidsolen nicht aus den reinen Sulfiden bestehen, sondern stets bis zu einigen Prozenten Schwefelwasserstoff enthalten; auch bei sehr langdauerndem Durchleiten von Wasserstoff gelingt es nicht, diesen überschüssigen Schwefelwasserstoff zu entfernen. Jordis[3]) betonte sehr entschieden die stete Gegenwart adsorbierter Stoffe, die er allerdings als chemisch gebunden auffaßt. Duclaux[4]) fand, daß bei verschiedenen Solen von Ferrocyaniden ($[Fe(CN)_6]$ Cu_2 u. a.), die durch Wechselwirkung aus dem Schwermetallsalz und

[1]) Archiv. Néerland. **5**, 156 (1870); **6**, 223 (1871); **7**, 38 (1872).
[2]) Journ. Chem. Soc. **61**, 114 (1892).
[3]) Sitzungsbericht der phys.-med. Soz. Erlangen **36**, 47 (1904).
[4]) Journ. de chim. phys. **5**, 29 (1907).

Digitized by Google

Ferrocyankalium mit nachfolgender Dialyse erhalten werden, die kolloiden Teilchen stets Ferrocyankalium im Überschuß enthalten. Ebenso wußte man schon lange, daß das Eisenhydroxydsol immer in wechselndem Verhältnis $FeCl_3$ bindet und Duclaux[1]) hat u. a. quantitative Messungen dieses Gehaltes ausgeführt.

Linder und Picton, wie Jordis und Duclaux neigen der Ansicht zu, daß es sich um eine chemische Verbindung zwischen den Teilchen und der betreffenden Ausgangssubstanz handelt. Da sich die Zusammensetzung mit dem Gehalt der Lösung ändert, müßten es chemische Gleichgewichte sein, die wieder den eigentümlichen Charakter haben, daß der gebundene Anteil nur ein kleiner Bruchteil der festen Phase ist und verhältnismäßig wenig mit steigender Konzentration wächst. Dies deutet durchaus auf eine Adsorption hin, worauf zuerst Henri und Mayer[2]) aufmerksam machten.

Es läßt sich diese Abhängigkeit der gebundenen Menge von der Konzentration entweder in der Weise bestimmen, daß man unter sonst ähnlichen Bedingungen verschiedene Konzentrationen der betreffenden Stoffe aufeinander einwirken läßt und dann die beiden Phasen vermittelst Filtration durch eine geeignete Membran trennt, oder daß man ein gegebenes Sol mit dem Dispersionsmittel verdünnt und dann die Phasen voneinander sondert. Als Beispiel, wie weit die Adsorptionsisotherme $\frac{x}{m} = \alpha c^{\frac{1}{n}}$ gilt, sind in der nachfolgenden Tabelle Versuche von Duclaux an Eisenhydroxyd angeführt, und zwar neben dem Chlorioungehalt des Dispersionsmittels und dem der dispersen Phase [Millimol Chlorion pro Gramm $Fe(OH)_3$] die nach der Formel berechneten adsorbierten Mengen.

Tabelle 72.

$\alpha = 4{,}26 \qquad \frac{1}{n} = 0{,}272.$

$c\left(\frac{\text{Millimol}}{\text{Liter}}\right)$	$\frac{x}{m}$ (beob.)	$\frac{x}{m}$ (berech.)	
0,108	0,06	—	? Messung ziemlich unsicher.
0,032	0,17	0,27	
0,066	0,30	0,33	
0,5	0,59	0,54	
6,0	1,02	1,05	

[1]) C. R. **143**, 296 (1906).
[2]) C. R. **139**, 974 (1904).

Digitized by Google

Auch die Verteilung des $Fe(CN)_6K_4$ zwischen dem Dispersionsmittel und den dispersen Phasen von $Fe(CN)_6Cu_2$ bezw. Berliner Blau gleicht durchaus einer Adsorption (Henri und Mayer[1]). Ferner spricht dafür die Tatsache, daß beim Eisenhydroxyd die adsorbierte Cl'-ionmenge mit steigender Temperatur abnimmt (Malfitano[2]).

Lottermoser und Rothe[3]) haben dann vor allem gezeigt, daß bei der Bildung des Jodsilbersols stets das im Überschuß vorhandene Salz adsorbiert wird, das wieder durch den Zusatz andrer Salze verdrängt werden kann (siehe S. 165); so enthielt in ammoniakalischer Lösung gefälltes Jodsilber Ammoniak, das durch Salpetersäure verdrängt werden konnte, worauf etwas Ammonnitrat an der Grenzfläche blieb; dieses wurde schließlich durch sorgfältiges Auswaschen entfernt. Die Aufnahme von $AgNO_3$ durch dies gefällte Jodsilber folgte der Adsorptionsisotherme. Auch Jodkalium wurde in einem gewissen Konzentrationsbereich nach diesem Gesetze adsorbiert, obwohl bei größeren Konzentrationen desselben eine auffallende Verminderung der adsorbierten Menge statthatte; dies ließ sich allerdings mit Wahrscheinlichkeit darauf zurückführen, daß das Jodsilber seine Struktur und damit seine Adsorptionsfähigkeit ändert (vergleiche aber Evans, S. 167).

Bei den Hydroxydsolen ist häufig Alkali adsorbiert[4]).

Was die Metallsole betrifft, so weiß man, daß die nach Carey-Lea hergestellten Silbersolen (siehe Anh., Tab. I) stets Eisen und organische Substanz bis zu einigen Prozenten enthalten. Von den nach Zsigmondy, Gutbier u. a. (siehe Anhang, Tabelle I) gewonnenen Solen ist der Gehalt an irgend welchem adsorbierten Fremdstoff nicht quantitativ nachgewiesen worden. Steubing[5]) fand aber, daß nach der Ausfällung von Goldsolen durch Elektrolyte wieder Goldchlorid in der Lösung nachweisbar war; aller Wahrscheinlichkeit nach war dies an der Goldoberfläche adsorbiert und wurde von den fällenden Elektrolyten verdrängt (siehe S. 356 u. folg.).

Bei den nach Bredig, Svedberg u. a. auf elektrischem Wege hergestellten Solen ist noch etwas anderes zu bedenken: die disperse Phase entsteht hier bei sehr hoher Temperatur unter gleichzeitiger Zersetzung des Dispersionsmittels. Ist der Sauerstoff nicht

[1]) loc. cit. S. 322.

[2]) C. R. **141**, 660 u. 680 (1905).

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **62**, 359 (1908).

[4]) z. B. KOH bei einem PbO_2-sol, Bellucci und Parravano [Atti R. Accad. d. Scienc. (5) **15**, II 542 (1906)].

[5]) Drud. Ann. **26**, 335 (1908).

Digitized by Google

ausgeschlossen, so wird man durchaus geneigt sein anzunehmen, daß die unedlen Metalle beim Zerstäuben eine disperse Phase ihres Oxydes geben. In der Tat spricht das Aussehen dieser Sole (das des Eisens ist rostbraun, das des Bleis weißlich usw., siehe Burton[1]) zu Gunsten dieser Anschauung, es sind bereits an anderer Stelle (siehe S. 232) weitere Belege hierfür zu Tage getreten.

Selbst bei den nach Bredig hergestellten Platinsolen möchte ich glauben, daß die disperse Phase zum Teil aus einem Platinoxyd besteht, denn nach Versuchen von Graeser[2]) ist bei Gegenwart von Sauerstoff zerstäubtes Platin stets sauerstoffhaltig.

Nach diesem allen sind Dispersionsmittel und disperse Phase eines Sols nicht als reine Stoffe anzusehen, sondern es ist meist (vielleicht immer) ein Fremdstoff im Adsorptionsgleichgewicht zwischen ihnen verteilt. Dieser spielt, wie man sehen wird, in vieler Hinsicht eine überaus wichtige Rolle, so daß Duclaux[3]) ihn mit Recht (bezw. in seiner Anschauungsweise den mit ihm chemisch verbundenen Teil der dispersen Phase) als den aktiven bezeichnet.

Man sieht hieraus, daß man bei Gebilden mit großer Oberfläche stets damit rechnen muß, Stoffe an ihnen adsorbiert zu finden. Es ist deshalb durchaus nicht gesagt, daß die auf S. 145 u. folg. berücksichtigten Adsorbentien rein waren. Aber da die Adsorptionsisotherme auch für die Adsorption von Gemischen gilt, so macht das für die Gültigkeit der beobachteten Gesetze nichts aus. Nur können solche Verdrängungserscheinungen vorkommen, wie sie schon S. 168—169 erwähnt wurden.

Die Brownsche Bewegung.

Die in kolloiden Lösungen beobachteten Erscheinungen werden dadurch noch besonders verwickelt, daß man es mit dynamischen und nicht mit statischen Systemen zu tun hat. Die Teilchen sind nicht in Ruhe, sondern in einer steten schwingenden Bewegung, der schon mehrfach genannten sog. Brownschen Bewegung. Sie wurde vom englischen Botaniker R. Brown[4]) im Jahre 1827 an Pflanzenpollenkörnern, die in Wasser suspendiert waren, entdeckt. Es zeigte sich dann, daß sämtliche festen Stoffe, hinlänglich fein

---

[1]) Phil. Mag. (6) **11**, 425 (1906).

[2]) Experim. Beiträge z. Kenntn. d. optisch. Eigensch. d. Oxyd. einig. edl. Metalle. Dissertation, Leipzig 1903.

[3]) loc. cit. S. 321.

[4]) Pogg. Ann. **14**, 294 (1828).

Digitized by Google

verteilt diese Bewegung zeigen [1]), und daß sie auch in jeder untersuchten Flüssigkeit statthat, nur war sie in sehr zähen Flüssigkeiten sehr gering [2]).

Die Ansicht, man habe es mit zufälligen Bewegungen zu tun, die durch äußere Erschütterungen, Wärmeströmungen u. dergl. hervorgerufen seien, ließ sich nicht halten; es gelang weder Chr. Wiener [3]) noch Gouy noch anderen, durch möglichstes Ausschalten dieser Einflüsse die Bewegung der Teilchen irgendwie zu ändern. Gouy arbeitete z. B. in einem Kellerraume, in dem eine Quecksilberoberfläche keine Erschütterungen anzeigte, er stellte das Präparat, um die Temperatur möglichst gleichmäßig zu erhalten, in einen mit Wasser gefüllten Trog, in dem auch das Objektiv des Mikroskops tauchte, er beleuchtete mit Licht von verschiedener Farbe und verschiedener Intensität, ohne daß Art und Größe der Brownschen Bewegung irgendwie dadurch beeinflußt wurden. Es handelt sich nach alledem um eine durchaus reproduzierbare, charakteristische Erscheinung, die nicht durch äußere Zufälligkeiten hervorgerufen wird.

Als meßbare Größen, die kennzeichnend sind, hat man erstens die Amplitude A, den Abstand der äußersten Lage, die das Teilchen einnimmt, von seiner Mittellage, dann die Schwingungszeit Z, die Zeit, die zwischen zwei gleichsinnigen, äußersten Lagen verstreicht; $\frac{4A}{Z} = h$ ist dann die Geschwindigkeit des Teilchens.

Die Amplitude ist in sehr hohem Maße von der Größe des Teilchens abhängig; solange man mit dem gewöhnlichen Mikroskop Teilchen mit einem Durchmesser von etwa 1 μ beobachtete, ergaben sich Verschiebungen aus der Mittellage von etwa 1 μ. Die Bewegung bestand, wie gesagt, aus einem zitterigen Pendeln, siehe Fig. 55, in der nach Lehmann [4]) die Bewegung eines Fettröpfchens in der Milch schematisch dargestellt ist. Als Zsigmondy [5]) zuerst ein Goldsol unter dem

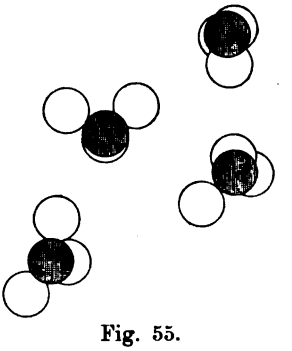


Fig. 55.

[1]) Cantoni, Nuov. Cim. **27**, 156 (1867); Dancer, Proc. Manch. Soc. **7**, 162 (1869); Gouy, Journ. d. Phys. **7**, 561 (1888); C. R. **109**, 102 (1889).

[2]) Gouy, loc. cit. unter [1]).

[3]) Pogg. Ann. **118**, 79 (1863).

[4]) Molekularphysik I, S. 265.

[5]) Zeitschr. f. Elektrochem. **8**, 684 (1902).

Digitized by Google

Ultramikroskop untersuchte, da war er überrascht von den lebhaften Bewegungen der durcheinander fliegenden Teilchen, die, nur 10—40 $\mu\mu$ groß, Wege bis zu 20 μ zurücklegten. Er ist daher geneigt, diese Bewegung der Goldteilchen nicht als Brownsche Bewegung sondern als etwas ganz Neuartiges anzusprechen, was aber kaum zutreffend oder zweckmäßig sein dürfte. Umgekehrt fand S. Exner[1]) an Gummiguttröpfchen, daß solche von 3 μ Durchmesser gerade noch eine Bewegung erkennen ließen, solche über 4 μ nicht mehr.

Quantitative Messungen der Abhängigkeit der Amplitude von der Teilchengröße liegen nicht vor. Wohl aber hat F. M. Exner[2]) einige Versuche angestellt, die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Teilchengröße festzustellen. Er brauchte gleichfalls eine Gummiguttsuspension, schätzte den Teilchendurchmesser mit Hilfe einer im Mikroskopokular angebrachten Teilung und zeichnete die innerhalb einer bestimmten Zeit zurückgelegten Wege mittels eines Abbeschen Zeichenapparates auf einer berußten Glasplatte mit einer Nadel nach; dieser Weg wurde mit einem Kurvenmesser ausgemessen und die Geschwindigkeit durch Division in die Beobachtungszeit und in die Vergrößerung des Mikroskops und der Linse erhalten. Während die Teilchendurchmesser zwischen 0,4—1,3 μ lagen, änderte sich die Geschwindigkeit von 3,8—2,7 μ/sec. Weit höher sind die Geschwindigkeitswerte, die Zsigmondy[3]) an Gold-, Svedberg[4]) an Platinsolen fand; sie betrugen über 100 μ/sec. bei Teilchengrößen zwischen 10 und 50 $\mu\mu$. Da man die Teilchengröße in Solen ziemlich gut zu bestimmen vermag, ferner sie auch schon systematisch variieren kann (siehe S. 319) so wäre eine quantitative vergleichende Messung von Teilchengröße, Geschwindigkeit und Amplitude von wesentlichem Interesse.

Die weiteren Eigenschaften der dispersen Phase machen anscheinend wenig aus. Die Bewegungen bleiben nach Art und Größe durchaus dieselben, mag es sich um die verschiedenartigsten festen Teilchen, Tröpfchen oder auch Gasbläschen handeln (Jevons[5]), Gouy[6])).

---

[1]) Berich. d. Wien. Akad. **56**, II, 116 (1867).
[2]) Drud. Ann. **2**, 843 (1900).
[3]) Zur Erkenntnis d. Kolloid. S. 108.
[4]) Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 853 (1906).
[5]) Proc. Manch. Soc. **9**, 78 (1869—1870).
[6]) loc. cit. S. 325.

Digitized by Google

Dagegen ist die Natur der Flüssigkeit von entschiedener Bedeutung. Svedberg[1]) vor allem hat ihren Einfluß untersucht; ihm stand ja ein sehr gut vergleichbares Material zur Verfügung, da er eine bequeme Methode angegeben hat (s. S. 312 u. 375), die Metalle in den verschiedensten Medien zu zerstäuben. Er verbesserte auch die Meßmethode wesentlich in der Weise, daß er mit dem Ultramikroskop nicht die ruhende Flüssigkeit untersuchte, sondern letztere langsam unter dem Mikroskop vorbeifließen ließ. Dadurch wurden die zitternden Schwingungen in Wellenlinien ausgezogen, deren Amplitude A und Wellenlänge λ unschwer mit einer Okularskala geschätzt werden konnten. Das A ergab sich so unmittelbar, die Schwingungsdauer Z ist gleich $\frac{\lambda}{H}$, wo H die Translationsgeschwindigkeit der Flüssigkeit ist. Fließt durch den Querschnitt q in der Zeit z das Volum v, so ist $H = \frac{v}{q \cdot z}$, also $Z = \frac{\lambda \cdot q \cdot z}{v}$ und die absolute mittlere Geschwindigkeit h der Teilchen selbst ist ja $\frac{4A}{Z}$.

Zwei einfache Gesetze haben die bisherigen Arbeiten Svedbergs ergeben: einmal ist die Amplitude bei gegebener Teilchengröße der Zähigkeit des Dispersionsmittels umgekehrt proportional, also

$$A \cdot \eta = \text{konst.}$$

wo η die Zähigkeit bedeutet. In der folgenden Tabelle sind die an Platinsolen mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 40—50 $\mu\mu$ gefundenen Ergebnisse aufgeführt.

Tabelle 73.

$t = 18 - 20°$.

Dispersionsmittel	A in μ.	$\eta \cdot 10^3$ in c. g. s.	$A \cdot \eta \cdot 10^3$.
Aceton	3,1	3,2	9,9
Äthylazetat	2,0	4,6	9,2
Amylazetat	1,5	5,9	8,9
Wasser	1,1	10,2	11
n - Propylalkohol	0,7	22,6	15
p - Isobutylalkohol	0,6	39,3	23
Isoamylalkohol	sehr klein	43,4	—
Glyzerin	nicht mehr wahrnehmbar	8304	—

Das Gesetz scheint hinreichend angenähert bestätigt, wenn man bedenkt, wie wenig genau die A-Werte bestimmbar sind. Eine Reihe

[1]) loc. cit. S. 312 u. S. 326, ferner Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 909 (1906)

Digitized by Google

von Versuchen ergab z. B. folgende A-Werte für Wasser: 1; 1,5; 1; 1; 0,5; 1,5; 1; 1.

Dann zeigte sich die Schwingungsdauer um so größer, je größer die Amplitude ist, d. h. die Geschwindigkeit der Teilchen ist praktisch unabhängig vom Dispersionsmittel: also $h = \frac{4A}{Z} = \text{konst.}$ Tabelle läßt die Gültigkeit des Gesetzes wiederum an Platinsolen erkennen.

Tabelle 74.

$t = 18 - 20°$.

Dispersionsmittel	A in μ	Z in sec	$\frac{4A}{Z}\left(\frac{\mu}{\text{sec}}\right)$
Azeton	3,1	0,032	390
Äthylazetat	2,0	0,028	290
Amylazetat	1,5	0,026	230
Wasser	1,1	0,013	340
n-Propylalkohol	0,7	0,009	310

Der Einfluß der Temperatur ist, wie zu erwarten, ziemlich groß; nach Versuchen von F. M. Exner[1]) scheint zwischen 20 und 70° das Quadrat der Geschwindigkeit gradlinig mit der Temperatur anzusteigen.

Sehr auffallend berührt auf den ersten Anblick die Tatsache, daß kleine Elektrolytkonzentrationen die Brownsche Bewegung aufheben, was von Jevons[2]), Gouy[3]) u. a. beobachtet wurde. Dies würde eine elektrische Erklärung des Phänomens nahelegen und an die Tatsache gemahnen, daß auch die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit bei Elektrolytzusatz abnimmt u. a. m. (siehe S. 239). Svedberg[4]) hat aber gezeigt, daß der Einfluß kein unmittelbarer ist, sondern nur ein mittelbarer: eng mit den elektrischen Eigenschaften hängt die Beständigkeit der Sole zusammen, — durch Elektrolytzusatz werden sie ja ausgefällt, die kleinen Teilchen ballen sich zu größeren Flocken zusammen (s. S. 239 u. 345) —; mit zu-

[1]) loc. cit. S. 326.

[2]) loc. cit. S. 326.

[3]) loc. cit. S. 325.

[4]) Nov. act. reg. soc. scient. Upsal. (4) 2, No. 1 S. 146—155, siehe dagegen aber Henri [C. R. 147, 62 (1908)], der an Teilchen einer Kautschukemulsion beobachtet hat, daß die Geschwindigkeit der Brownschen Bewegung bei Zusatz von Fällungsmitteln abnimmt, noch ehe die Teilchen sich vereinigt haben. Er schiebt dies auf Veränderungen, die durch die Adsorption der gelösten Stoffe bedingt sind.

Digitized by Google

nehmender Größe der Teilchen wird aber die Brownsche Bewegung bald null. Solange keine Größenzunahme stattgefunden hatte, blieb die Amplitude auch in Elektrolytlösungen unverändert.

Die Versuche Svedbergs entsprachen den auf S. 239 angeführten Versuchen Burtons: durch Zusatz von Aluminiumsulfat zu einem Silbersol wurde eine Folge von kolloiden Lösungen erhalten, deren kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von negativen Werten durch null zu positiven überging. Bei hinreichend raschem Arbeiten konnte die Amplitude gemessen werden, ehe merkbare Flockung stattgehabt hatte: sie erwies sich als unabhängig von Größe und Vorzeichen der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit, wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 75.

$t = 16^0$.

Kataphor. Wanderungsgeschw. in μ/sec : Volt/cm	A in μ
— 2,1	1,3
— 0,26	1,3
+ 0,43	1,2
+ 1,76	1,2

Sucht man nach einer zusammenfassenden Darstellung dieser Vorgänge, so wird man die sich zuerst aufdrängende Vorstellung, daß es sich um etwas mehr Zufälliges handelt, beiseite schieben müssen. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß durch kleine Temperaturdifferenzen hervorgerufene Konvektionsströme nicht die Ursache der Bewegung sein können. Abgesehen davon, daß willkürlich hervorgerufene Temperaturunterschiede Strömungen erzeugen, die sich scharf von der Brownschen Bewegung unterscheiden, daß man ferner durch möglichstes Konstanthalten der Temperatur nichts ändert, fand Meade Bache[1]), daß die Bewegung in Wasser unbeeinflußt bleibt, wenn man die Temperatur maximaler Dichte passiert, d. h. bis 0^0 hinab nimmt einfach die Amplitude der Bewegung allmählich ab.

Auch die vor allem von Maltézos[2]) vertretene Auffassung, daß durch Verunreinigungen erzeugte kleine Unterschiede in der Grenzflächenspannung die Bewegung hervorrufen, ist schwer zu halten, wenn man bedenkt, daß nach Gouy[3]) Gasbläschen in den

[1]) Chem. News **71**, 47 (1895).
[2]) Ann. de chim. et de phys. (7) **1**, 559 (1894).
[3]) loc. cit., ferner auch Hartley, Proc. Roy. Soc. **26**, 150 (1877).

Digitized by Google

Flüssigkeitseinschlüssen von Mineralien lebhafte Brownsche Bewegung zeigen; man würde doch erwarten, daß in den langen Zeiten hier sich das Grenzflächengleichgewicht eingestellt hat.

Es bleibt nur übrig anzunehmen, daß die Erscheinung durch die Eigenschaften des flüssigen Zustandes bedingt ist. Wie wohl bei allen kinetischen Phänomenen erweisen sich auch hier die molekulartheoretischen Betrachtungen am erfolgreichsten, und die meisten Erforscher dieses Gebietes (Chr. Wiener, Gouy, Ramsay[1]), Siedentopf[2]) u. a.) kommen so zum Ergebnis, daß sich die Bewegung am einfachsten durch den Stoß der Flüssigkeitsmoleküle erklären lasse. Tatsächlich haben sogar Einstein[3]) und Smoluchowski[4]) auf Grund der kinetischen Gastheorie Gesetze für die Brownsche Bewegung entwickelt, die nicht nur mit den früheren Beobachtungen im Einklang standen, sondern zum Teil in überraschender Weise durch die schon erwähnten Versuche Svedbergs bestätigt wurden.

Es wäre zu weitläufig, wollte man auch nur im Umriß die Überlegungen der beiden Forscher hier entwickeln. Nur folgendes sei erwähnt: man könnte denken, daß, da die Molekülstöße in großer Zahl unregelmäßig von allen Seiten erfolgen, sie sich aufheben müssen und das suspendierte Teilchen demgemäß in Ruhe bleibt (Nägeli[5]). Hier weist Smoluchowski[6]) mit Recht darauf hin, daß dies ebensowenig notwendig ist, als man etwa bei einem Glücksspiel innerhalb einer gegebenen, mäßig langen Zeit nur seinen Einsatz gewinnen oder verlieren kann. Es ist durchaus wahrscheinlich, daß man in einer Folge öfters verliert oder öfters gewinnt; erst wenn das Spiel über eine sehr lange Zeit ausgedehnt wird, hebt sich Gewinn und Verlust gerade auf. Die Wahrscheinlichkeitsrechnung ergibt aber die wahrscheinliche Anzahl der das Teilchen in einem bestimmten Sinn treffenden Molekülstöße als so groß, daß wir uns in unseren Beobachtungsperioden nicht als Beobachter einer sehr langen Zeit betrachten dürfen, sondern vielmehr als solche einer bestimmten, mäßig langen Zeit. In dieser können also die in einem Sinn erfolgenden Stöße so sehr überwiegen, daß wir eine Bewegung des Teilchens erkennen können.

[1]) Chem. News **65**, 90 (1892).
[2]) Siehe Einstein, Drud. Ann. **19**, 371 (1906).
[3]) Drud. Ann. **17**, 549 (1905), **19**, 371 (1906); Z. f. Elektroch. **13**, 41 (1907).
[4]) Drud. Ann. **21**, 756 (1906).
[5]) Sitzungsber. d. Münch. Akad. d. Wissensch. **9**, 389 (1879).
[6]) loc. cit. unter [4]).

Digitized by Google

Der Charakter der Brownschen Bewegung entspricht ganz dem Bild, das man sich nach der Anschauung von den Molekülstößen vorstellen würde. Es ist ja ein unregelmäßiges Zittern um eine mittlere Lage, bei den sehr kleinen Kolloidteilchen ein Durchlaufen der überraschendsten Zickzacklinien, kein regelmäßiges Pendeln. Smoluchowski übersetzt Gouys Ausdruck „fourmillonnement“ anschaulich durch „Wimmeln“.

Der quantitative Ausdruck, zu dem Smoluchowski gelangt, lautet

$$4\,A^2 = \frac{64}{27}\,\frac{Z}{2}\,\frac{RT}{N \cdot 3\pi\eta r};$$

hier haben A, Z, R, T, η die bekannte Bedeutung; N ist die Zahl der Moleküle in einem Grammolekül, r der Radius des kugelförmigen, suspendierten Teilchens. Die Formel Einsteins ist funktionell ganz gleich, nur im Verhältnis $^{64}/_{27}$ kleiner.

Aus der Gleichung folgt einmal, daß vom suspendierten Teilchen nur der Radius r in Betracht kommt, seine Dichte usw. spielt keine Rolle, was mit dem auf S. 324—325 Gesagten ganz im Einklang steht.

Ist ferner die Teilchengröße, also r gegeben, so muß für beliebige Dispersionsmittel $\frac{A^2\eta}{Z} = \text{konst.}$ sein.

Svedberg fand $\frac{A}{Z} = \text{konst.}$ und

$$A\eta = \text{konst.}$$

Ja selbst die aus der Formel berechneten Absolutwerte für A fallen in eine Größenordnung, die der beobachteten nahe kommt. So berechnet Svedberg folgende Tabelle (siehe auch Tabelle 74).

Tabelle 76.

Dispersionsmittel	A in μ (gef.)	A (berechn.)
Azeton	3,1	1,1
Äthylazetat	2,0	0,7
Amylazetat	1,5	0,6
Wasser	1,1	0,3
n-Propylalkohol	0,7	0,2

Henri[1]), der neuerdings die Brownsche Bewegung der Teilchen einer Kautschukemulsion kinematographisch aufgenommen hat, erzielte keine bessere quantitative Uebereinstimmung mit der Theorie.

[1]) C. R. **146**, 1024 (1908).

Digitized by Google

Die Diffusionserscheinungen bei Suspensionskolloiden.

Auch die Diffusionsvorgänge bei kolloiden Lösungen gewinnen ein anderes Ansehen, wenn die Brownsche Bewegung ein kinetisches Phänomen ist, das durch die Natur der Flüssigkeiten bedingt ist. Denn die Überlegungen von Einstein und Smoluchowski führen notwendig zu der Anschauung, daß zwischen einem gelösten Molekül und Submikronen bezw. Mikronen kein grundlegender Unterschied besteht. Letztere bewegen sich ja auch in ungeregelten Bahnen mit Weglängen, die allerdings verglichen mit den des Molekeln sehr klein sind; sie müssen auf eine für sie undurchlässige Wand einen Druck ausüben, müssen also ebenfalls in einen freien Flüssigkeitsraum hineindiffundieren, wenn auch sehr langsam. Ja die theoretischen Überlegungen der Erwähnten führen zu der Erwartung, daß der von den suspendierten Teilchen ausgeübte osmotische Druck ebenso groß ist wie der, den die gleiche Zahl selbständiger Moleküle eines gelösten Stoffes ausüben würde.

Tatsächlich lehrt die Erfahrung, daß eine Diffusion bei Suspensionskolloiden nicht zu bestreiten ist. Besonders ins Gewicht fallen einige Versuche von Picton[1]). Er hatte eine Reihe von As_2S_3-solen, die in verschiedener Weise bereitet worden waren; ein Sol gewann er in der Weise, daß er eine salzsaure Lösung der arsenigen Säure in Schwefelwasserstoffwasser tropfen ließ; der Überschuß an letzterem wurde durch Durchleiten von Wasserstoff entfernt, die vorhandenen Salze wegdialysiert. Mit diesem Sol wurde ein Diffusionsversuch nach Graham angestellt: ein mit dem Sol gefüllter Zylinder wurde mit einer Glasplatte bedeckt, das Ganze in ein größeres Glas gestellt, das über den Rand des Zylinders mit Wasser gefüllt wurde, und dann die Platte entfernt: nach 32 Tagen hatte sich keine Spur von Diffusion bemerkbar gemacht, ohne daß andererseits etwas ausgeflockt wäre. Dagegen zeigte ein anderes As_2S_3-sol, das aus einer rein wässerigen Arsenigsäurelösung bereitet worden war, bei der gleichen Versuchsanordnung eine recht deutliche Diffusion: in 11 Tagen enthielten die 350 cm der Außenflüssigkeit 0,1185 g As_2S_3, die 77 cm des Zylinders 0,8210 g; der Durchmesser des letzteren betrug 3 cm. Eine ganze Reihe ebenso hergestellter Sole (einige wurden mit besonderer Sorgfalt vom überschüssigen H_2S befreit) zeigten das gleiche Verhalten. Man würde daraus auf eine sehr kleine Diffusionskonstante (unter $0{,}1 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec) einschätzen können.

[1]) Journ. chem. Soc. **61**, 187 (1892).

Digitized by Google

Eine merkwürdig rasche Diffusion beschreiben Whitney und Blake[1]) bei Goldsolen, die durch Reduktion von ätherischen Goldchloridlösungen mit Azetylen in Wasser erhalten worden waren. S. Exner[2]) beobachtete eine Diffusion bei einer Gummiguttsuspension.

Nun wird diese Frage dadurch sehr verwickelt, daß stets adsorbierte Kristalloide, wenn auch in kleiner Menge, als anwesend zu betrachten sind. Daß durch deren Diffusion die Submikronen mitgenommen werden können, ist sicher: Picton fand, daß die Teilchen eines As_2S_3-sols, das weinsaures Alkali enthielt, sich sehr merkbar in reinem Wasser verbreiteten, obwohl sie so groß waren, daß sie im gewöhnlichem Mikroskop noch gerade erkannt werden konnten. An einem Antimonsulfidsol, das gleichfalls weinsaures Alkali enthielt, wurde gezeigt, daß es gegen reines Wasser diffundierte, nicht aber gegen eine Salzlösung gleicher Konzentration. An dieser Erscheinung war offenbar das Salz schuld. Auch in dem eben erwähnten Fall Blakes möchte ich Spuren von Äther oder Azetylen die rasche Diffusion zuschreiben.

Obwohl demnach die experimentellen Belege für die Diffusion noch recht unvollständig sind, ist nach der Theorie der Brownschen Bewegung (S. 330) nicht zu beweifeln, daß sie existiert.

Nicht durch direkte Messung der Diffusionskonstanten, wohl aber auf einem anderen experimentellen Weg konnte Perrin[3]) die Richtigkeit der Annahmen von Einstein und Smoluchowski nachweisen. Bekanntlich nimmt ein Gas unter dem Einflusse der Schwere und seines Druckes — gaskinetisch gesprochen: den Bewegungen seiner Moleküle — einen bestimmten Gleichgewichtszustand an, derart, daß sich die Dichte des Gases nach einem exponentiellen Gesetz mit der Höhe ändert; die gleichen Überlegungen gelten für einen gelösten Stoff unter dem Einfluß der Schwere und des osmotischen Druckes. Verhalten sich nun suspendierte Teilchen nicht anders als die Moleküle eines gelösten Stoffes, so sollten sie sich unter dem Einfluß der Schwere nach dem gleichen Gesetz anordnen. Während bei einem Gas oder einer Lösung merkliche Höhenunterschiede nötig sind, um diesen Dichteunterschied erkennen zu lassen, muß er sich bei einer Suspension schon auf einer sehr kleinen Höhe äußern: man hat es ja gewissermaßen mit einem gelösten Stoff von sehr großem Molekulargewicht zu tun.

[1]) loc. cit. S. 234.

[2]) loc. cit. S. 326.

[3]) C. R. **146**, 967 (1908); **147**, 530 (1908); ferner auch Duclaux, C. R. **147**, 131 (1908).

Digitized by Google

Perrin benutzte eine verdünnte Suspension von submikronischen Gummigutteilchen und bestimmte mit dem Ultramikroskop die Zahl der in verschiedenen Höhen einer dünnen Schicht (0,12 mm dick) vorhandenen Teilchen. Es stellte sich nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand ein, und die Zahl der Teilchen nahm nach oben tatsächlich nach einem exponentiellen Gesetz ab.

Aber auch der absolute Wert k des osmotischen Druckes, den ein einziges in der Volumeinheit vorhandenes Teilchen ausübt, läßt sich aus diesen Versuchen berechnen. Es ergibt sich aus gaskinetischen Überlegungen folgende Gleichung für die Verteilung eines gelösten bezw. suspendierten Stoffes unter dem Einfluß der Schwere und seines osmotischen Druckes:

$$\ln \frac{n_0}{n} = \frac{1}{k} mgh \left(1 - \frac{1}{\varrho}\right);$$

hier ist n_0 und n die in der Volumeinheit vorhandene Zahl der suspendierten Teilchen in den Niveauhöhen 0 und h, m die Masse, ϱ die Dichte der Teilchen und g die Beschleunigung durch die Erdschwere. Alle Größen sind nach den obigen Versuchen bekannt außer m und k. Die Masse m der Teilchen bestimmte Perrin aus der Fallgeschwindigkeit derselben nach dem Satze von Stokes, der, wie S. 301 erwähnt, in derselben Weise benutzt wurde, um die Masse von Nebeltröpfchen festzustellen. In besonderen Versuchen [1]) wurde gezeigt, daß seine Anwendung statthaft ist. Die einzig übrig bleibende Unbekannte k ergab sich dann zu $43 \cdot 10^{-15}$.

Ist nun dieser osmotische Druck eines einzigen in der Volumeinheit vorhandenen Teilchens gleich dem, den ein Molekül eines gelösten Stoffes bezw. eines Gases ausüben würde, so sollte

$$k = \frac{RT}{N}$$

sein, wo N die Zahl der in einem Grammolekül vorhandenen Moleküle ist; N hat die Größenordnung von $6 \cdot 10^{23}$. Berechnet man aus dem beobachteten k, dem N und einem $T = 295^0$ das R, so ergibt sich $R = 2{,}1$ cal, statt des richtigen Wertes von 1,98 cal. Für eine Reihe andrer Emulsionen von Gummigutt war die Übereinstimmung nicht minder befriedigend. Es ist dies wohl die beste Bestätigung der Anschauung, daß die Brownsche Bewegung von den Molekülstößen herrührt, und daß der von suspendierten Teilchen ausgeübte os-

[1]) C. R. 147, 475 (1908).

Digitized by Google

motische Druck derselbe ist, der von Molekülen eines gelösten Stoffes ausgeübt wird. Das Molekulargewicht der Gummigutteilchen würde sich zu $3 \cdot 10^9$ berechnen.

Es ist danach selbstverständlich, daß man bei Suspensionen und hydrophoben Solen keine Gefrierpunktserniedrigung und Dampfdrucksänderung beobachten kann: schon Stoffe mit dem Molekulargewicht von über 1000 sind selten löslich genug, um mehr als Tausendstel Grad Gefrierpunktserniedrigung im Wasser zu geben. Von Versuchen dieser Art seien erwähnt:

Picton[1]) führte Gefrierpunktsversuche an dem diffundierenden As_2S_3-sol aus (siehe S. 332), Krafft[2]) an Eisenhydroxyd- und Aluminiumhydroxydsolen, Bruni und Pappadà[3]) an Solen von Berliner Blau, Eisen- und Chromhydroxyd, Whitney und Blake[4]) an Goldsolen usw.

Empfindlicher sind Versuche, bei denen man den osmotischen Druck unmittelbar mißt. Bei Solen geht dies ohne Schwierigkeit, denn halbdurchlässige Wände gibt es für sie in genügender Zahl: die Tatsache, daß die meisten Membrane (Pergament, Kollodiumhäute, Tonplatten usw.) für die Teilchen der Sole undurchlässig sind, hat ja Graham zur Aufstellung des Begriffs „kolloide Lösung", der sich bei ihm allerdings vor allem auf Emulsionskolloide bezog, veranlaßt. Versuche, die Linder und Picton[5]) an Arsentrisulfid- und Eisenhydroxydsol mit Tonzellen und Pergamentpapiermembranen als halbdurchlässigen Wänden anstellten, brachten schwankende und unsichere Ergebnisse; jedenfalls war di osmotische Wirkung sehr klein. Einige Versuche von Duclaux[6]) mit Kollodiummembranen, bei denen sehr merkliche, osmotische Drucke erhalten wurden, geben zu gewissen Bedenken Anlaß[7]).

Obwohl, wie gesagt, die meisten Membrane für die gewöhnlichen Kolloidteilchen undurchlässig sind, so hatten doch Linder und Picton[8]) Sole von Arsentrisulfid und Eisenhydroxyd unter den Händen, die durch sorgfältig von Elektrolyten befreite Tonzellen hindurchdiffundierten. Daß gewöhnliches Filterpapier für

[1]) Journ. chem. Soc. **61**, 146 (1892).
[2]) Berl. Ber. **32**, 1614 (1899).
[3]) Atti R. Accad. d. Linc. (5) **9**, I, 354 (1900).
[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1363 (1904).
[5]) Journ. chem. Soc. **87**, 1906 (1905).
[6]) Journ. de chim. phys. **5**, 40 (1907).
[7]) Lottermoser, Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 458 (1907).
[8]) Journ. of the chem. Soc. **67**, 63 (1895) u. **87**, 1922 (1905).

Digitized by Google

die Sole durchlässig ist, braucht nicht besonders erwähnt zu werden: das „Durchgehn durchs Filter" ist ja das erste, woran man zu erkennen pflegt, daß eine kolloide Lösung vorliegt.

Der Umstand, daß viele Membrane für die Kolloidteilchen undurchlässig, für das Dispersionsmittel und kristalloide Stoffe durchlässig sind, ermöglicht die beiden in technischer wie theoretischer Beziehung wichtigen Methoden der Dialyse und Ultrafiltration. Die Dialyse dient vor allem dazu, Sole von Kristalloiden zu befreien. Es wird hierbei das kristalloidhaltige Sol in einen Raum gebracht, der von einer geeigneten Membran (Pergament u. a.) umschlossen ist, und dieser dann von außen mit einem Strom des Dispersionsmittels umspült. Das Kristalloid diffundiert in den Außenraum und läßt das Sol bei zweckmäßigen Versuchsbedingungen im Lauf von Tagen rein zurück, d. h. es ist nur noch der Rest von aktiven Elektrolyten (siehe S. 324) vorhanden. Man kann den Fortgang der Reinigung bei Elektrolyten am besten durch Bestimmen der elektrischen Leitfähigkeit in der Außenflüssigkeit verfolgen.

Die Unfähigkeit zu dialysieren wird auch als Kennzeichen eines Sols benutzt (siehe Anhang, Tabelle V); hierfür sind aber die optischen Methoden vorzuziehen.

Mit Ultrafiltration bezeichnet Bechhold[1]) ein vor allem von ihm ausgearbeitetes Verfahren, bei dem mit passend abgestuftem Filtermaterial unter Druck filtriert wird. Die Filter werden in der Weise hergestellt, daß man eine geeignete Unterlage, etwa starkes Filterpapier, in eine Kolloidlösung (Eisessigkollodium, Gelatine) taucht, die man durch bestimmte Behandlung (bei Eisessigkollodium Eintauchen in Wasser, bei Gelatine Einwirkung von Formaldehyd) zu festen Gallerten erhärten kann. Stuft man die Konzentration der Kolloidlösung in passender Weise ab, so läßt sich dadurch bewußt die Durchlässigkeit der Filter variieren. Es würde zu weit führen, wollte man hier auf weitere Kunstgriffe bei der Herstellung der Filter und bei der Anordnung des Filtrierens selbst näher eingehen.

Diese Methode erlaubt einmal die disperse Phase von dem Dispersionsmittel zu sondern (siehe übrigens schon S. 322), gestattet ferner Sole mit Teilchen verschiedener Größe zu fraktionieren und so etwaige Gemische zu trennen und ergänzt die optischen Methoden zur Erkennung der Teilchengröße. Es ist allerdings zu

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 257 (1907); **64**, 328 (1908).

Digitized by Google

bedenken, daß zweierlei Wirkungen der Filter zu unterscheiden sind: einmal die durch die Porenweite bedingte Durchlässigkeit, ferner die durch die große Grenzfläche des Filtriermaterials bedingte Adsorption. Bei den Suspensionskolloiden ist aber, wie erwähnt wurde, letztere zu vernachlässigen, und man darf ziemlich eindeutig aus der Filtrierbarkeit auf die Teilchengröße schließen. Absolute Werte ergeben sich natürlich nicht: Bechhold eicht mit einer Hämoglobinlösung, deren Teilchengröße ultramikroskopisch festgestellt wurde und benutzt ferner das Verhalten beim Durchblasen der Luft und beim Durchfiltrieren von Wasser, um seine Filter zu charakterisieren[1]). Tatsächlich stimmen dann die Ergebnisse der Ultrafiltration mit denen der Ultramikroskopie überein: verschiedene Sole ordnen sich nach beiden in die gleiche Folge, es zeigt sich, daß die Teilchen eines Sols oft sehr verschiedene Größe haben u. a. m.

Die elektrischen Eigenschaften der Suspensionskolloide.

Zwei elektrische Eigenschaften interessieren vor allem: die Leitfähigkeit der Sole und die Kataphorese der kolloiden Teilchen.

Die Leitfähigkeit der Sole ist stets größer als die des Wassers, das zu ihrer Herstellung benutzt wurde. Die nachfolgende Tabelle, Daten von Whitney und Blake[2]) entnommen, gilt für Sole, die durch Dialyse so weit gereinigt waren, daß sie ihre Leitfähigkeit praktisch nicht mehr änderten. Die Leitfähigkeit $\varkappa$ ist in Mhos (reziproken Ohms) angegeben.

Tabelle 77.

Sol	$\varkappa$	$\varkappa$ des benutzten Wassers
Goldsol[3])	$12{,}7 \cdot 10^{-6}$	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$
Platinsol (nach Bredig)	$2{,}9 \cdot 10^{-6}$	$1{,}1 \cdot 10^{-6}$
Eisenhydroxydsol	$35{,}7 \cdot 10^{-6}$	Leitfähigkeitswasser

Man könnte fragen: wie weit ist nun die geringe im Adsorptionsgleichgewicht stehende Elektrolytmenge Ursache der Leitfähigkeit, und wie weit beteiligen sich die kolloiden Teilchen unmittelbar an der Stromleitung? Daß die letzteren sich beteiligen, dürfte kaum mehr fraglich sein; denn da sie sich wie geladene Teilchen verhalten und durch den Strom bewegt werden, so müssen sie zu einem gewissen Betrage auch den Stromtransport mit besorgen.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **64**, 328 (1908).

[2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **26**, 1339 (1904).

[3]) Nach Blake durch Reduktion mit Azetylen; siehe Tabelle I des Anhangs.

Digitized by Google

Duclaux[1]) suchte den Betrag dadurch festzustellen, daß er von der mit den Teilchen im Gleichgewicht befindlichen Lösung etwas abfilterte und hierin die Leitfähigkeit bestimmte; sie war in der Tat kleiner als die des ursprünglichen Sols, die Differenz würde den Anteil der Kolloidteilchen ausmachen. Lottermoser[2]) hat freilich gegen diese Versuche eingewandt, daß vielleicht durch die Filtration die Konzentration der Lösung verändert worden sei. Mögen immerhin die genannten Versuche experimentell manches zu wünschen übrig lassen, die eigenen Versuche Lottermosers dürften kaum als Widerlegung gelten: er erzeugte Sole aus Halogensilber, indem er zu einer verdünnten Lösung des Silbersalzes eine solche des Halogensalzes zusetzte, und zwar war die eine Komponente im Überschuß. War die Leitfähigkeit dieses Sols der Leitfähigkeit von Lösungen gleich, die nur das überschüssige Salz plus dem durch die Wechselwirkung gebildeten enthielten, so war die Gegenwart der dispersen Phase ohne Bedeutung. Dies traf in der Tat zu, aber es ist zu bedenken, daß neben einer recht merklichen Leitfähigkeit ($\varkappa = 0{,}002$) die geringe der suspendierten Teilchen wohl verschwinden kann.

Bemerkenswert ist eine Beobachtung von Whitney und Blake, daß die Leitfähigkeit eines Sols durch Elektrolyse verringert wird. Diese Versuche wurden folgendermaßen angestellt: ein Rohr, das man mit einem Goldsol der erwähnten Art gefüllt hatte, war oben und unten durch ein Goldschlägerhäutchen verschlossen; ringförmige, von außen angelegte Elektroden führten den Strom zu; das untere Ende tauchte in einen mit Leitfähigkeitswasser gefüllten Trog, an das obere schloß sich ein etwas weiteres, durch ein Gummiband festgehaltenes Rohr an, das gleichfalls mit Leitfähigkeitswasser angefüllt war (siehe Fig. 56). Das Gold wurde durch Kataphorese auf der unteren Elektrode als roter Schlamm abgeschieden und ließ sich, da es ja diffundierte (siehe S. 333), von neuem in frischem Leitfähigkeitswasser ($\varkappa = 1{,}3 \cdot 10^{-6}$) aufschlemmen, ohne daß ein erkennbarer Rückstand blieb. Nach jeder Kataphorese hatte nun die Leitfähigkeit des Wassers abgenommen, wie die nachfolgende Tabelle erkennen läßt.

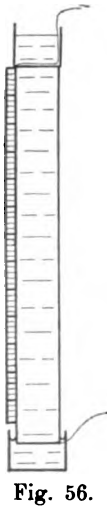


Fig. 56.

[1]) loc. cit. S. 321.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 451 (1907).

Digitized by Google

Tabelle 78.

Behandlungsart	$\varkappa$ in Mhos.
Goldsol, nur dialysiert	$13{,}2 \cdot 10^{-6}$
Nach der 1. Kataphorese	$7{,}7 \cdot 10^{-6}$
„ „ 2. „	$4{,}2 \cdot 10^{-6}$
„ „ 3. „	$2{,}7 \cdot 10^{-6}$
„ „ 4. „	$2{,}1 \cdot 10^{-6}$
„ „ 5. „	$1{,}8 \cdot 10^{-6}$

Dabei stieg die Leitfähigkeit in den 150 ccm Wasser des unteren Troges auf $\varkappa = 19{,}9 \cdot 10^{-6}$. Vielleicht beruht dies darauf, daß der aktive Elektrolyt mit dem Gold zur unteren Elektrode transportiert wird und sich mit dem Wasser des unteren Troges ins Adsorptionsgleichgewicht setzt. Die genannten Autoren beobachteten keine Änderung in den Eigenschaften des Goldsols. Leider unterblieb die ultramikroskopische Untersuchung: man hätte nämlich erwarten können, daß das Sol instabiler, seine Teilchen größer geworden seien (siehe S. 360—361).

Nach Angaben von Steubing[1]) findet sich das von Goldsolen adsorbierte Goldchlorid gleichfalls nach einer kataphoretischen Ausscheidung des Goldes in der Lösung vor. Offenbar treten nach einer länger dauernden Kataphorese Verschiebungen in der Verteilung des Elektrolyten zwischen fester Phase und Lösung ein, die sich nicht nur in der veränderten Leitfähigkeit, sondern auch als Störungen der Kataphorese äußern (siehe S. 341—342); in welchem Sinne sie verlaufen, läßt sich zur Zeit noch schwer sagen, es dürfte aber die Beantwortung dieser Frage von Wichtigkeit sein.

Über die Kataphorese der Suspensionskolloide ist schon an einer früheren Stelle das Wichtigste gesagt worden (S. 232). Es ergab sich darnach folgendes: die kolloiden Teilchen werden bei manchen Solen zur Anode, bei anderen zur Kathode getrieben, sie verhalten sich also wie negativ oder positiv geladen. Man unterscheidet demgemäß negative oder positive Suspensionskolloide. Zu den negativen gehören die Sole der edlen Metalle (Gold, Platin, Silber, Quecksilber u. a.), der Sulfide (Arsentrisulfid, Antimontrisulfid u. a.), des Selens, des Schwefels u. a. m., zu den positiven die Sole des Eisenhydroxyds, des Aluminiumhydroxyds und andere Hydroxyde. Die Sole der unedlen Metalle (Blei, Eisen, Wismut) sind auch positiv, es dürfte sich aber bei ihnen um Oxyde oder Hydroxyde handeln (siehe S. 324).

[1]) loc. cit. S. 317.

Digitized by Google

Für die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit u gilt die Gleichung

$$u = \frac{\varepsilon \cdot H \cdot D}{4 \pi \eta} \quad \text{(siehe S. 229)},$$

wo ε die Potentialdifferenz der Doppelschicht, H das äußere Potentialgefälle, D die Dielektrizitätskonstante des Mediums und η dessen Zähigkeit bedeuten.

Als ergänzende Bestätigung der Formel mögen einige Versuche von Whitney und Blake[1]) angeführt werden, aus denen hervorgeht, daß das u bei sonst gleichen Bedingungen dem H proportional ist, was folgende Tabelle erkennen läßt.

Tabelle 79.
Goldsol bei Zimmertemperatur.

$H \frac{Volt}{cm}$	$u \frac{cm}{sec}$
2,27	0,0013
4,54	0,0029

Es wurde ferner von den erwähnten Forschern gezeigt, daß das u unabhängig von der Zahl der kolloiden Teilchen ist.

Wie Tabelle 56 S. 234 lehrt, liegt das u für die verschiedensten Sole in der Größenordnung von $10—40 \cdot 10^{-5} \frac{cm}{sec}$ für $1 \frac{Volt}{cm}$ und ist unabhängig vom Durchmesser der Teilchen. Diese Geschwindigkeit ist der Ordnung nach durchaus der absoluten Wanderungsgeschwindigkeit der mittelschnellen Ionen gleich. Es ergibt sich so die merkwürdige Gesetzmäßigkeit, daß alles, was vom elektrischen Strom bewegt wird — Mikronen, Submikronen, Amikronen, Ionen — mit nur wenig verschiedener Geschwindigkeit wandert.

Daß dies eine Folgerung aus der Helmholtzschen Theorie ist, so weit es sich nicht um Ionen handelt, wurde schon erwähnt (siehe S. 229). Warum sich die Ionen so ähnlich verhalten, bleibt allerdings offen, und es ließ sich daran manche Spekulation über die Natur der Elektrizitätsträger knüpfen, die man Ionen nennt[2]).

[1]) Journ. Amer. chem. Soc. **26**, S. 1350 und 1358. Die Autoren arbeiteten mit einer Anordnung, wie sie in Fig. 56 dargestellt ist.

[2]) So könnte man anschließend an die Tatsache, daß im Gasraum Flüssigkeitsdämpfe sich an den Elektrizitätsträgern niederschlagen (siehe S. 296), die „Ionen" nach Kohlrausch als Hydrate, ja als geladene Flüssigkeitskerne ansehen: etwa jedes Ionenpaar als innere und äußere Kugelschale, die eine elektrische Doppelschicht tragen; allerdings dürften die Kraftlinien nicht innerhalb der äußeren Kugel verlaufen, sondern sich auch von Schalenpaar zu Schalenpaar erstrecken. Solche Ionen wären von den suspendierten Teilchen nicht merklich verschieden,

Digitized by Google

Wie bei der Diffusion (siehe S. 332) noch optisch erkennbare Teilchen sich denen gleich verhalten, die man als „Moleküle“ anzusprechen pflegte, so unterscheiden sich auch bezüglich der Geschwindigkeit ihrer Bewegung unter dem Einfluß des Stromes die suspendierten Teilchen nicht von den Ionen.

Es wurde ferner schon darauf hingewiesen (S. 239), daß der Zusatz von Elektrolyten Größe und Vorzeichen der Kataphorese sehr stark beeinflussen. Auch die Theorie der Erscheinung wurde dort (S. 243) gegeben auf Grund der Anschauung, daß eine Doppelschicht an der Grenzfläche der Flüssigkeitshülle kolloider Teilchen vorhanden sei, die durch Adsorption von Ionen entsteht.

Die in den letzten Abschnitten mitgeteilten Erfahrungen dürfen als Stützen der eben erwähnten Anschauung gelten. So vor allem die Tatsache, daß die disperse Phase Elektrolyte zurückhält, die nach dem Adsorptionsgesetz verteilt sind (S. 322). Falls diese Elektrolyte wirklich die Voraussetzung für eine Kataphorese sind, so müßte ein völlig elektrolytfreies Sol — falls es existieren kann — elektrisch neutral sein. Leider sind solche Versuche an Suspensionskolloiden nicht ausgeführt worden.

Der große Einfluß der Elektrolyte bedingt nun noch ein kurzes Eingehen auf die experimentelle Bestimmung der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit. Es wurden zwei Methoden genannt (S. 229): eine mikroskopische und eine makroskopische. Bei der ersteren muß man darauf achten, daß das beobachtete Teilchen sich in der Mitte der Flüssigkeit befindet, nicht zu nahe an einer Wand, etwa gleich weit von den Elektroden entfernt, und daß man möglichst gleich nach Stromschluß mißt[1]). In der Nähe einer Wand tritt Elektroendosmose ein, und die dort meist im Gegensinne sich bewegende Flüssigkeit führt Teilchen mit sich; in der Nähe der Elektroden und nach längerer Elektrolyse können die verschiedensten Störungen auftreten. Man beobachtet z. B. oft am

---

da auch letzteren eine Flüssigkeitshülle als innerer Träger der Doppelschicht zugeschrieben wurde (siehe S. 245). Daß die Doppelschicht der suspendierten Teilchen gerade so „dissoziiert“, wie die Ionen, wurde schon erwähnt (S. 248). Bekanntlich macht Walden [Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 207 (1906)] darauf aufmerksam, wie sehr die Gesetzmäßigkeit — daß die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung der Zähigkeit des reinen Lösungsmittels umgekehrt proportional sei — mit der Ansicht übereinstimmt, daß sich Flüssigkeit an Flüssigkeit reibt, die Ionen folglich derartige Kerne sind. Man kann also mit Billiter [Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, 129 (1905)] die suspendierten Teilchen als besonders große Ionen ansehen.

[1]) Cotton und Mouton, Journ. de chim. phys. **4**, 365 (1906).

Digitized by Google

positiven Pol eine Umkehr der Wanderungsrichtung die man meist einer Umladung der Teilchen durch Produkte der stets vorhandenen spurenhaften Elektrolyse zuschreibt. Die Erscheinungen sind aber zu kompliziert, als daß sie hier näher besprochen werden könnten. Bei längerer Dauer des Versuches können sich diese Störungen auch bis zur Mitte der Flüssigkeit fortpflanzen.

Bei der makroskopischen Methode war zunächst auffallend, daß die wandernden Teilchen eine scharfe Trennungsfläche gegen die von ihnen freie Flüssigkeit zeigen. Dies erklärt sich nach Whitney und Blake folgendermaßen: die Leitfähigkeit der Flüssigkeit, die die disperse Phase enthält, ist größer als die des Dispersionsmittels, aus dem die Teilchen ausgewandert sind (in einem Fall von Whitney und Blake war die Leitfähigkeit $\varkappa$ des Goldsols $12{,}7 \cdot 10^{-6}$, die des freien Dispersionsmittels $3{,}7 \cdot 10^{-6}$, siehe auch S. 339). Dies rührt wohl einfach daher, daß das Dispersionsmittel nur die Elektrolytkonzentration enthält, die mit der größeren an der dispersen Phase im Gleichgewicht ist; diese letztere (und mit ihr die disperse Phase, also die Goldteilchen selbst) beteiligt sich an der Leitfähigkeit. Nun ist aber, nach der auf S. 340 gegebenen Formel für die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit u, diese dem Potentialgefälle proportional. Letzteres ist seinerseits der Leitfähigkeit umgekehrt proportional. Also ist u im freien Dispersionsmittel größer als im Sol; jedes Teilchen, das etwa zurückgeblieben ist, wird in das Sol hineingezogen und hierdurch entsteht die scharfe Grenze.

Die oben erwähnten mannigfachen Störungen durch die Umkehr der Wanderungsrichtung u. dergl. treten natürlich auch hier auf, ja sie wurden zuerst bei solchen makroskopischen Versuchen beobachtet (siehe Linder und Picton[1]), ferner Whitney und Blake)[2]). Eine besteht z. B. darin, daß, wenn man in einem Rohr, wie es Fig. 56 darstellt, arbeitet, und die Grenze von oben nach unten wandert, das u trotz der Konstanz des angelegten äußeren Potentials nicht konstant bleibt; hat die Grenze das obere Drittel des Rohres mit mäßig konstanter Geschwindigkeit durchmessen, so tritt dort eine plötzliche Verlangsamung der Bewegung ein, die auf eine von der Anode ausgehende Störung ($H^{\cdot}$-ion ?) zurückzuführen ist. Man muß daher im allgemeinen nur kurze Versuchszeiten benutzen oder nur die Anfangswerte berücksichtigen; bei den in Tabelle 56 aufgeführten Werten ist dies geschehen[3]).

[1]) loc. cit. S. 234.

[2]) loc. cit. S. 234.

[3]) Siehe ferner auch Mayer und Salles, C. R. **146**, 826 (1908).

Digitized by Google

Zum Schluß mögen noch einige andere Apparate zur Untersuchung der Kataphorese erwähnt werden. Billiter[1]) benutzt U-Röhren, bei denen die Elektroden in weitere, mit dem reinen Dispersionsmittel gefüllte Teile tauchen, damit keine Verunreinigung des Sols durch das Elektrodenmetall statthat. Burtons[2]) U-Rohr zeichnet sich durch eine bequeme Einfüllvorrichtung aus. Bechhold[3]) trennt Elektrodenräume und U-Rohr durch Membrane, auf denen die übergeführten Teilchen sich ablagern.

Die Beständigkeit der Suspensionskolloide. Allgemeines.

Die eigentümlichen Beständigkeitsbedingungen der Suspensionskolloide haben stets besonderes Interesse erweckt. Aber trotz der großen experimentellen Arbeit, die in dieser Richtung aufgewandt worden ist, hat man es doch noch nicht erreicht, alle beobachteten Erscheinungen ausreichend zu verknüpfen.

Der erste Eindruck, den man von den Suspensionskolloiden gewann, war der, daß sie sehr labile Systeme seien. Viele von ihnen, z. B. eine große Anzahl Metallsole, hielten sich nur kurze Zeit, sie veränderten bald ihre Farbe, und oft schon nach wenigen Wochen oder Monaten hatte sich die disperse Phase als Flocken, Staub oder Gallerte am Boden des Aufbewahrungsgefäßes abgesetzt. Kleine Salzmengen, Erwärmen usw. beschleunigten diesen Vorgang. Sie verhielten sich also wie unbeständige Gebilde, die in einer langsamen Umwandlung begriffen waren, und die man nur dadurch in die Hände bekam, weil nach der Ostwaldschen Regel das Erstauftreten der labilen Systeme bevorzugt ist. Die meisten Herstellungsmethoden waren gleichfalls dieser Auffassung günstig: bei der Zerstäubung konnte man sehr wohl von einem Abschrecken der Metalldämpfe in der Flüssigkeit sprechen, und bei der Ausfällungsmethode war es durchaus wahrscheinlich, daß die neue Phase erst in labiler Form amorph mit großer Oberflächenentwicklung auftrat.

Aber mit dieser Auffassung stimmten doch viele Erfahrungen nicht überein. Eine ganze Anzahl Sole, z. B. die des Eisenhydroxyds, waren sehr beständig, hielten sich viele Jahre ohne erkennbare Veränderung, obwohl sie gegen kleine Elektrolytzusätze sehr empfindlich blieben. Man lernte immer neue Vorsichtsmaßregeln kennen, bei deren Beachtung man auch Metallsole lange unver-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, 143 (1905).
[2]) loc. cit. S. 234.
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 302 (1907).

Digitized by Google

ändert aufbewahren konnte. Vor allem aber zeigte sich, daß viele Sole auf Eingriffe umkehrbar reagieren. Es wurden bereits (S. 338) die Versuche von Whitney und Blake erwähnt, die kataphoretisch die disperse Phase eines Goldsols auf einer Elektrode als roten Schlamm niederschlugen, der in Leitfähigkeitswasser wieder hineindiffundierte und ein Sol gab, dessen Eigenschaften nur wenig von denen des frühern verschieden waren (die Leitfähigkeit war u. a. kleiner). Schon Linder und Picton[1]) hatten ein diffundierendes Arsentrisulfidsol durch Kataphorese stark konzentriert und beobachteten dann, daß die kolloiden Teilchen durch Diffusion ihr altes Volum einzunehmen bestrebt waren. Dann war ferner bekannt, daß die Flocken eines ausgefällten Sols durch gewisse chemische Einwirkungen wieder zu einer dispersen Phase suspendiert werden konnten. So genügte bei einem mit NaCl gefällten Eisenhydroxydsol bloßes Auswaschen (Linder und Picton[2])), Kupfersulfid- und Arsentrisulfidflocken konnten durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff (Linder und Picton[3])), Gold durch Behandeln mit Ammoniak (Whitney und Blake[4])) in Sole verwandelt werden. Dies in „Lösung gehen" gewisser Niederschläge ist, wie man später sehen wird (S. 377), eine weitere wichtige Methode zur Herstellung kolloider Lösungen.

Sind die Suspensionskolloide danach schon nicht allgemein absolut labil, sondern von einer gewissen Beständigkeit, so wird dies dadurch gesichert, daß ja nach den Ausführungen auf S. 332 u. folg. die suspendierten Teilchen einen osmotischen Druck haben und danach bestrebt sind, sich gleichmäßig zu verteilen, oder richtiger in der Weise zu verteilen, wie es die Einwirkung von osmotischem Druck und Schwere bedingt (siehe S. 333). Allerdings genügen unter Umständen sehr kleine Eingriffe, um die Teilchen so zu vergrößern, daß der Einfluß der Schwere alles andere überwiegt.

Als Faktoren, die die Beständigkeit der Sole beeinflussen, sind zu nennen: Fremdstoffe, Temperatur, Druck, elektrische Einflüsse. Von diesen sollen zunächst die Fremdstoffe, und zwar vorerst nur die Elektrolyte, besprochen werden. Einmal ist deren Rolle am besten bekannt, und dann lassen sich möglicherweise die andern Einflüsse zum Teil auf sie zurückführen.

---

[1]) Journ. chem. Soc. **61**, 160 (1892).
[2]) Journ. Chem. Soc. **87**, 1924 (1905).
[3]) Journ. Chem. Soc. **61**, 114 (1892).
[4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **26**, 1341 (1904).

Digitized by Google

Die Einwirkung der Elektrolyte auf Suspensionskolloide.

Der Einfluß der Elektrolyte, der zunächst auffällt, ist ihre ausflockende Wirkung: setzt man zu einem Sol, etwa einem von Arsentrisulfid, eine Elektrolytlösung unter Umrühren zu, z. B. so viel von einer $BaCl_2$-lösung, daß die gesamte Flüssigkeit $^1/_{10}$-normal ist, so wird die ursprünglich durchsichtig gelbe Flüssigkeit milchig trübe, bald lassen sich einzelne Flocken erkennen, und schließlich setzt sich ein Schwamm von Flocken ab, über dem sich das farblose Dispersionsmittel befindet.

Beobachtet man diesen Vorgang unter dem Mikroskop, so sieht man folgendes: erst ist das Gesichtsfeld ganz klar; tritt jetzt von einer Seite die Elektrolytlösung hinzu, so bewegt sich eine „Flockungswelle" über das Feld hin; vor ihr ist das Sol unverändert, hinter ihr erblickt man die ruhenden, ausgefällten Flocken, dicht vor dem „Wellenkopf" läßt sich der Flockungsvorgang erkennen. Man sieht eine matte Wolke von Teilchen in lebhafter Brownscher Bewegung, sie werden immer größer, bewegen sich dabei immer träger, bis sie schließlich unbeweglich geworden sind und sich unter sich und mit den schon gefällten Flocken vereinigt haben (Linder und Picton[1]).

Unter dem Ultramikroskop kann man den Vorgang noch weiter zurück verfolgen. Bei einem Sol, das vor allem Amikronen enthält, das also auch unter dem Ultramikroskop keine einzelnen Scheibchen, sondern nur einen diffusen Lichtkegel erkennen läßt, erscheinen auf Zusatz des Elektrolyten (in sehr geringer Konzentration) Submikronen. Bei weiterem Elektrolytzusatz schließen sich die Submikronen zu größern Teilchen zusammen, es entstehen Mikronen, endlich makroskopische Flocken; gleichzeitig wird die Brownsche Bewegung immer träger und schließlich null.

Der suspendierende Einfluß von Elektrolyten läßt sich an einem Sol nicht unmittelbar erkennen. Nur an den ausgefällten Flocken macht er sich bemerkbar, wenn diese unter dem Einfluß eines Elektolyten in Lösung gehen. Es wurde schon S. 344 darauf hingewiesen, wie Schwefelwasserstoff auf Sulfid, Ammoniak auf Gold usw. wirkt. Unter Umständen genügt es, den fällenden Elektrolyten zu entfernen, d. h. seinen Gehalt auf einen bestimmten kleinen Wert herabzusetzen, damit die Teilchen wieder kolloid in Lösung gehen. Linder und Picton[2]) beobachteten, wie erwähnt, unter dem Mikroskop, daß

[1]) Journ. Chem. Soc. **87**, 1911 (1905).

[2]) loc. cit. S. 344.

Digitized by Google

mit NaCl ausgefällte Flocken von $Fe(OH)_3$ durch bloßes Auswaschen mit Wasser wieder suspendiert wurden. Die ruhenden, großen Flocken zerteilten sich dabei erst in kleinere, die nur eine langsame Brownsche Bewegung zeigten, diese zerfielen wieder in kleinere, die sich lebhafter bewegten, bis schließlich Submikronen bezw. Amikronen entstanden, die nicht mehr zu erkennen waren.

Die Suspension erscheint so als völlige Umkehrung der Fällung. Dieser Eindruck wird durch die ultramikroskopische Beobachtung verstärkt: so fanden Mayer, Schaeffer und Terroine[1]), daß Submikronen von Eisenhydroxyd, die durch Alkalizusatz aus Amikronen entstanden waren, durch Säurezusatz wieder zu Amikronen aufgeteilt wurden. Es ist bemerkenswert, daß Teilchen, die kleiner als 6 $\mu\mu$ sind (Amikronen), anscheinend ganz umkehrbar sich zu größeren vereinigen und wiederum zu Amikronen aufgeteilt werden, ein Verhalten, das ganz dem der dünnen Lamellen und Ölhäutchen (siehe S. 280) entspricht.

Man könnte annehmen, daß die Elektrolyte unmittelbar die Brownsche Bewegung verkleinern oder vergrößern und dadurch die Vereinigung der Teilchen oder eine Aufteilung begünstigen. Dies ist aber wohl nicht das Richtige. Svedberg hat ja nachgewiesen (S. 329), daß, wenn noch keine Flockung und dadurch hervorgerufene Vergrößerung der Teilchen stattgefunden hat, der Elektrolytzusatz an sich die Konstanten der Brownschen Bewegung durchaus unverändert läßt. Nur die Größenzu- oder abnahme der Teilchen bedingt die starke Änderung in der Amplitude der Brownschen Bewegung. Es wird vorerst, trotz der widersprechenden Versuche Henris (siehe S. 328), die Richtigkeit dieser Anschauung vorausgesetzt.

Betrachtet man zunächst nur die fällende Wirkung der Elektrolyte, so besteht sie offenbar darin, daß die Teilchen sich nach dem Elektrolytzusatz leichter aneinander lagern als vorher. Dieser Vorgang erinnert lebhaft an die Vereinigung von Tropfen, Strahlen und Seifenblasen (S. 260). Denn damit sich zwei Teilchen vereinigen können, muß die dünne Flüssigkeitshaut, die sie schließlich nur noch trennt, durchbrochen werden, wie in den eben erwähnten Fällen die dünne Gashaut. Wie andern Orts (siehe S. 260 u. 304) auseinandergesetzt wurde, geht dies deshalb verhältnismäßig langsam von statten, weil dank der Zähigkeit die Bewegung der Flüssigkeit in so dünnen Schichten stark gehemmt ist.

[1]) C. R. **145**, 918 (1907).

Digitized by Google

Man könnte sich also folgendes Bild von der Stabilität eines Sols machen; es herrscht zwar ein Bestreben der Teilchen, sich zu vereinen und die Grenzfläche zu verkleinern, aber dem steht die Brownsche Bewegung und die langsame Verschiebung einer Flüssigkeit in dünnen Schichten entgegen. Unterhalb einer gewissen Größenordnung, bei der die Brownsche Bewegung noch lebhaft genug ist, können daher sehr wohl Sole stabil sein.

Man darf nun erwarten, daß hier gleichfalls die Momente besonders wirksam sind, die auch das Durchbrechen des letzten Lufthäutchens bei der Vereinigung von Tropfen usw. begünstigen, also vor allem Einflüsse elektrischer Art. Es besteht in der Tat ein sehr enger Zusammenhang zwischen den elektrischen Eigenschaften eines Sols und seiner Beständigkeit. Um nur ein Beispiel anzuführen — das, wie sich später zeigen wird, nicht ganz so einfach liegt als es zuerst den Anschein hat —, so ergibt sich bei den auf S. 239 erwähnten Versuchen von Burton, daß die Beständigkeit der Gold- und Silbersole dort am geringsten ist, wo ihre kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit u und damit ihre elektrische Ladung den kleinsten Wert hat. Das reine Silbersol war beliebig lange haltbar, das mit einem $u = -7{,}2 \cdot 10^{-5}$ cm/sec war in wenigen Stunden ausgeflockt, ebenso das mit einem $u = +5{,}9 \cdot 10^{-5}$ cm/sec, während das mit einem $u = +13{,}8 \cdot 10^{-5}$ cm/sec nach vier Tagen noch nicht völlig ausgeflockt war. In dem Konzentrationsgebiet in dem die Teilchen praktisch ungeladen sind, keine Adsorptionsdoppelschicht haben, haften sie also am leichtesten aneinander, das Sol wird am unbeständigsten.

Nach der auf S. 243 u. folg. gegebenen Erklärung beruht nun die Entladung suspendierter Teilchen darauf, daß eine vorhandene Doppelschicht durch eine entgegengesetzt gerichtete aufgehoben wird, die durch die Adsorption der Ionen des zugesetzten Elektrolyten entsteht. Wie im Fall der Vereinigung der Tropfen (S. 261) wird auch hier während dieser Entladung die Symmetrie nicht gewahrt, es treten lokale Anziehungskräfte auf, die das Durchbrechen der letzten Wasserlamelle begünstigen. Diese Kräfte sind um so wirksamer, da dank der großen Dielektrizitätskonstante des Wassers bei gegebener Potentialdifferenz die Ladungen größer sind als in Luft.

Nun unterscheidet sich dieser Fall von dem der Tropfen dadurch, daß sich dort die beiden Flüssigkeitsmassen völlig vereinigen; hier bei den suspendierten Teilchen darf man aber das kaum annehmen, da sie mit einiger Wahrscheinlichkeit als amorph-fest an-

Digitized by Google

zusehen sind; sie werden vielmehr nur in einigen Punkten oder Flächen zusammenkleben. Dies ist wohl auch die Ursache, daß in erster Linie nur die entladende Wirkung der Ionenadsorption das Zusammenballen begünstigt, die aufladende äußerst wenig. Bei der letzteren können wohl auch Asymmetrien auftreten, die einer lokalen Vereinigung vorteilhaft sind, dem steht aber die Abstoßung zwischen anderen Punkten entgegen, während bei den praktisch entladenen Teilchen der letztere Umstand nicht stört. Es kommt noch hinzu, daß im Konzentrationsgebiet um das Adsorptionspotential null herum, kleinen Konzentrationsänderungen große Änderungen des Potentials entsprechen, viel kleinere dagegen in den nullfernen Gebieten, in die man bei weiterem Aufladen gelangt (siehe S. 236 und Fig. 43). Immerhin hat man auch mit Störungen zu rechnen, die durch die Aufladung bedingt sind.

Das Bild des Fällungsvorgangs, das sich so bietet, schmiegt sich nun gut der Erfahrung an. Man sieht einmal, daß es sich um eine dynamische Wirkung der Elektrolyte handelt. Je nach Art, Schnelligkeit usw. des Elektrolytzusatzes sind die erzeugten Entladungen und die durch sie bewirkten Asymmetrien, „die Störungen", andere, und deshalb erweist es sich als experimentell äußerst schwierig, unter anscheinend völlig gleichen Versuchsbedingungen dieselbe Fällung zu erzielen. Setzt man nur sehr wenig Elektrolyt zu, so kann die durch die geringe Entladung bedingte Störung so unbedeutend sein, daß die Beständigkeit des Sols praktisch unverändert bleibt; die Teilchen haben sich zwar zum Teil vereinigt, sie sind nicht mehr in so lebhafter Bewegung, diffundieren schwächer oder gar nicht mehr, aber die Haltbarkeit ist nicht erkennbar geringer. Linder und Picton[1]) erwähnen Versuche mit einem Eisenhydroxydsol, das ursprünglich durch eine Tonzelle filtrierbar war und durch Zusatz von $^1/_6$ der sonst zur völligen Fällung nötigen NaCl-menge diese Eigenschaft zwar verlor, aber sonst sich nicht trübte und auch noch anhaltendes Kochen vertrug. Ich fand bei einem As_2S_3-sol, dem 1,219 Millimol KCl im Liter zugesetzt worden waren, nach einem Jahre einen Gehalt von 9,603 Millimol As_2S_3 im Liter; eine andere Portion desselben Sols, das im gleichen Betrage mit Leitfähigkeitswasser verdünnt worden war, enthielt nach dergleichen Zeit 9,570 Millimol As_2S_3 im Liter: das erste war also nicht merkbar ausgefällt worden und auch äußerlich von dem anderen nicht zu unterscheiden[2]).

[1]) Journ. chem. Soc. **87**, 1922 (1905).

[2]) Zeitschr. für phys. Chem. **44**, 144 (1903).

Digitized by Google

Es existiert so eine gewisse Konzentration, unterhalb welcher auch in sehr langer Zeit praktisch keine Fällung erfolgt. Dieser Schwellenwert läßt sich etwa folgendermaßen kennzeichnen: es ist die Konzentration, bei der unter gegebenen Versuchsbedingungen die Entladung Flocken entstehen läßt, die so gut wie keine Brownsche Bewegung mehr haben, und sich absetzen. Man darf sich nicht vorstellen, daß dies Ausfallen dann augenblicklich erfolgen muß; je nach der erzeugten Asymmetrie ist das anfängliche Wachsen der Teilchen verschieden, entsprechend ändert sich die Brownsche Bewegung und damit, im Verein mit dem Grad der Entladung, die weitere Vergrößerung der Teilchen. Um den Schwellenwert deutlich zu machen, seien einige andere Versuche angeführt, die mit dem gleichen As_2S_3-sol unter denselben Bedingungen angestellt wurden. Während bei einer Konzentration von 2,438 Millimol KCl im Liter das Sol nach einem Jahre noch 9,453 Millimol As_2S_3 im Liter enthielt, war bei einer Konzentration von 3,9 Millimol KCl im Liter praktisch alles geflockt, es war nur noch eine unwägbare kleine Menge kolloid gelöst (siehe auch S. 366).

Wie schon gesagt, ist auch die Schnelligkeit des Zusatzes von Einfluß. Gibt man das Volum einer Elektrolytlösung, das ein gegebenes Volum des Sols etwa in zwei Stunden völlig fällt, tropfenweise in Tagen zu, so bleibt das Sol trübe, und nur ein Teil der dispersen Phase hat sich meist in großen Flocken abgesetzt. Die Folge von kleinen Störungen, die das Sol durch alle möglichen Stabilitätsstufen führt, hat natürlich nicht den gleichen Erfolg wie die schnelle Entladung und das dadurch bedingte rasche Überschreiten des Schwellenwertes und starke Wachsen der Flocken [1]).

Beispiele derartiger Vorgänge ließen sich noch viele geben; die angeführten genügen aber wohl, um zu zeigen, daß die Fällung ganz das Gepräge trägt, das man nach der oben angestellten Überlegung erwarten darf.

Auch die Abhängigkeit von der Natur der Elektrolyte paßt durchaus in diesen Rahmen. Aus dem, was eben ausgeführt wurde, ersieht man, daß ein Vergleich des Fällungsvermögens verschiedener Elektrolyte keine sehr eindeutige Aufgabe ist. Eine scharf definierte Fällungskonzentration besteht nicht. Wäre die experimentelle Ausführung nicht so mühsam, so könnte man die Elektrolytkonzentration bestimmen, welche Teilchen einer gegebenen Ausgangsgröße in solche einer gegebenen Endgröße überführt; auch die Messung des Schwellenwertes wäre wohl relativ definiert aber sehr umständlich.

[1]) Siehe Freundlich, Zeitschr. f. phys. Chem. **44**, 143—144, 151, 153 (1903).

Digitized by Google

Man hat sich bisher mit willkürlichen Vergleichsgrößen begnügt und hat etwa die Elektrolytkonzentration festgestellt, die ein gegebenes Volum eines Sols in einer gegebenen Zeit völlig oder bis zu einem bestimmten Grade ausflockt. Die verschiedenen Methoden seien nicht im einzelnen erörtert: am empfehlenswertesten dürften die sein, bei denen die ursprünglichen Bedingungen des reinen Sols durch den Zusatz des Elektrolyten möglichst wenig geändert werden, bei welchen z. B. zu einem großen, gegebenen Volum des Sols (etwa 20 ccm) ein kleines, gegebenes Volum der Elektrolytlösung (etwa 2 ccm) zugesetzt wird. Je größer das Volum des Sols ist, um so sicherer ist man vor einem Vorherrschen der Zufälligkeiten des Vermischens usw. Den Endpunkt, etwa den der völligen Ausflockung, kann man entweder unmittelbar erkennen, oder man kann chemisch oder kolorimetrisch etwaige kleine Reste der dispersen Phase im Dispersionsmittel nachweisen.

Trifft die oben entwickelte Anschauung zu, so sollte der Einfluß der Elektrolyte bei der Fällung ihrem Einfluß bei den elektrokinetischen Vorgängen (siehe S. 235 u. folg.) entsprechen. Der Vorgang der Entladung besteht ja darin, daß die durch den „aktiven Elektrolytrest“ (siehe S. 324) bedingte Adsorptionsdoppelschicht durch die Adsorption der neu zugesetzten Ionen aufgehoben wird. Es muß also ein Austausch zwischen den neuen und alten Ionen stattfinden: das eine neue Ion muß zum entgegengesetzt geladenen alten in die innere ruhende Hülle (siehe S. 245) dringen, während das andere in der Außenflüssigkeit bleibt. Ist z. B. die Doppelschicht beim negativen Arsentrisulfid durch einen Rest von Schwefelwasserstoff bedingt (siehe S. 321), wobei das Schwefelion den inneren, das H·-ion den äußeren Beleg der Doppelschicht bildet, so muß zur völligen Entladung durch $BaCl_2$ die äquivalente Menge $Ba^{\cdot\cdot}$-ion in die innere Hülle dringend mit dem Schwefelion sich vereinen, während HCl in der Außenflüssigkeit bleibt. Bei dem positiven Eisenhydroxydsol dessen innerer Beleg wahrscheinlich durch $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-ion, dessen äußerer durch Cl'-ion gebildet wird, muß umgekehrt das Anion nach innen dringen. Wie bei den elektrokinetischen Vorgängen (siehe S. 237) muß bei den negativen Solen die Adsorbierbarkeit des Kations, bei den positiven die des Anions entscheidend sein. Es ist wohl bekannt, daß dies durchaus zutrifft, und die Tabellen 81 bis 83 geben die Belege dafür. In ihnen sind als Fällungswerte γ diejenigen Konzentrationen der durch das Sol verdünnten Elektrolytlösung angegeben, die nach einer gegebenen Zeit (zwei Stunden) völlig ausflocken, wenn die Versuchsbedingungen (Verhältnis der Volume des

Digitized by Google

Sols zur Elektrolytlösung, Schütteln u. dergl.) sonst durchaus vergleichbar sind. Die Versuche in den Tabellen sind nicht alle an einem Sol angestellt; um die Fällungswerte bei dem einen auf das andere umrechnen zu können, kann man zunächst annehmen, daß die γ des einen denen des andern proportional sind. Ob dies in weiten Grenzen zutrifft, ist noch nicht sichergestellt; für die hier herangezogenen Fälle dürfte es aber gelten, wie die nachfolgende Tabelle zeigt:

Tabelle 80.

Elektrolyt	γ_1 für ein As_2S_3-sol von 19,15 Millimol i. L.	γ_2 für ein As_2S_3-sol von 14,71 Millimol i. L.	$\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$
$BaCl_2$	1,05	0,964	1,09
$BeCl_2$	0,991	0,936	1,06
$Ca(NO_3)_2$	0,955	0,945	1,01
	γ_1 für ein As_2S_3-sol von 15,41 Millimol i. L.	γ_2 für ein As_2S_3-sol von 6,411 Millimol i. L.	$\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$
KCl	75,1	61,5	1,22
$BaCl_2$	9,909	0,858	1,06

Tabelle 81.

As_2S_3-sol (negativ) mit 7,539 Millimol i. L.

Elektrolyt	γ (Millimol i. L.)	Elektrolyt	γ (Millimol i. L.)
$\frac{K_3\text{-Citrat}}{3}$	> 240	p-Chloranilinchlorid	1,08
K-Azetat	110	Morphinchlorid	0,425
K-Formiat	86	Kristallviolett	0,165
		Neufuchsin	0,114
$\frac{K_2SO_4}{2}$	65,6		
KCl	49,5	$MgCl_2$	0,717
KNO_3	50,0	$MgSO_4$	0,810
NaCl	51,0	$CaCl_2$	0,649
LiCl	58,4	$SrCl_2$	0,635
		$BaCl_2$	0,691
$\frac{H_2SO_4}{2}$	30,1	$Ba(NO_3)_2$	0,687
HCl	30,8	$ZnCl_2$	0,685
		$UO_2(NO_3)_2$	0,642
Guanidinnitrat	16,4		
Strychninnitrat	8,0	Benzidinnitrat	0,087
Anilinchlorid	2,52	Chininsulfat	0,24
Toluidinsulfat	1,17		
		$AlCl_3$	0,093
		$Al(NO_3)_3$	0,095

Digitized by Google

Tabelle 82.

Pt-sol (negativ) mit 0,7 Milliatom i. L.

Elektrolyt	γ (Millimol i. L.)	Elektrolyt	γ (Millimol i. L.)
NaOH	130	$BaCl_2$	0,058
		$UO_2(NO_3)_2$	0,065
NaCl	2,5		
KCl	2,2	$Pb(NO_3)_2$	0,011
$AgNO_3$	0,22	$\frac{Al_2(SO_4)_3}{2}$	0,013

Tabelle 83.

$Fe(OH)_3$-sol (positiv) mit 16,3 Millimol i. L.

Elektrolyt	γ (Millimol i. L.)	Elektrolyt	γ (Millimol i. L.)
KCl	9,03	K_2SO_4	0,204
KNO_3	11,9	Tl_2SO_4	0,219
NaCl	9,25	$MgSO_4$	0,217
$\frac{BaCl_2}{2}$	9,64	$K_2Cr_2O_7$	0,194
KBr	12,5		
KJ	16,2		
HCl	> 400	H_2SO_4	ca. 0,5
$\frac{Ba(OH)_2}{2}$	0,42		

Da positive und negative Sole sich somit ganz symmetrisch verhalten, so genügt es, um die Wirkungen der verschiedenen Ionen zu vergleichen, die Verhältnisse bei den einen, etwa den negativen, zu betrachten. Bezüglich des fällenden Elektrolyten sind dann drei Fälle zu unterscheiden:

das Kation wird stärker adsorbiert als das Anion,
das Anion wird stärker absorbiert als das Kation,
beide werden ungefähr gleich stark adsorbiert.

Nimmt man zunächst den ersten Fall, so darf man folgendes erwarten: eine gleich große elektrische Störung und somit eine gleich starke Fällung wird .ann vorhanden sein, wenn die Entladung gleich groß ist[1]); dies letztere wird für äquivalente Kationen dann gelten, wenn gleich große Mengen derselben adsorbiert worden sind. Je stärker das Kation adsorbiert wird, um so kleiner

[1]) Es steckt hier die Annahme drin, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit keine entscheidende Rolle spielt bezw. der Adsorbierbarkeit parallel geht, was nicht bewiesen ist und möglicherweise eine Abänderung der Überlegungen bedingen könnte.

Digitized by Google

sind die Konzentrationen in der Lösung, die hierzu von nöten sind. Diese Konzentrationen kann man den Fällungswerten proportional setzen, wenn man annimmt, daß die adsorbierten Mengen (die man von den γ-Werten abziehen müßte, um die Gleichgewichtskonzentrationen c der Adsorptionsisotherme zu erhalten) klein gegen die γ sind. Es müßten also äquivalente Kationen bei um so kleineren Konzentrationen fällen, je stärker sie adsorbiert werden.

Dies ist in der Tat der Fall: die stark adsorbierbaren Kationen, das H·ion, die Schwermetallkationen, die organischen Kationen (siehe Tabelle 38, S. 150—151 und S. 159) fällen sehr viel stärker, als die der Leichtmetalle z. B.

Ja es läßt sich sogar eine, wenn auch grobe Antibasie zwischen den γ-Werten für das As_2S_3-sol und den von Kohle adsorbierten Mengen bei den Salzen organischer Basen nicht verkennen [1]), der S. 154 erwähnten Regel entsprechend, daß die Reihenfolge in der Adsorption sich nur wenig mit der Natur des Adsorbens verändert. Sehr weit wird man allerdings bei so verschiedenen Stoffen wie As_2S_3 und Kohle den Vergleich nicht treiben dürfen. Wenn hier die Adsorption des Anions ganz vernachlässigt wird, so geschieht dies auf Grund der Tatsache, daß in Gemischen die Adsorption des schwächer adsorbierbaren Stoffes neben der des stärker adsorbierbaren stark zurücktritt (siehe S. 164).

Wenn das Anion stärker wie das Kation adsorbiert wird, wie das bei den Salzen der organischen Säuren und den Basen der Fall sein wird, so könnte man darüber im Zweifel sein, wie weit die Störungen, die auch hier durch Asymmetrien in der Beladung auftreten können, die Fällung begünstigen, wie weit die vergrößerte Aufladung andererseits einer Vereinigung der Teilchen im Wege steht. In den untersuchten Fällen (Salze organischer Säuren in Tabelle 81, Alkalien in Tabelle 82) zeigt sich, daß eine Fällung eintritt, aber erst bei sehr viel größeren Konzentrationen, anscheinend um so größeren, je stärker die Adsorption des Anions ist (Zitrat $>$ Azetat $>$ Formiat). Man wird daraus folgern, daß einerseits zwar die aufladende Wirkung der Fällung entgegensteht, daß andererseits aber bei größeren Konzentrationen die Störungen überwiegen, also Fällung eintritt. Die Störungen dürften vor allem daher rühren, daß bei höheren Konzentrationen zunehmend auch Kation adsorbiert wird (es werden ja immer alle gelösten Stoffe

[1]) Siehe Freundlich, Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. 1, 328 (1907).

Digitized by Google

adsorbiert, siehe S. 163) und dies der aufladenden Wirkung begegnet und zu neuen Asymmetrien den Anlaß gibt. Immerhin ist zu bemerken, daß diese Fällung ein viel unregelmäßigeres Gepräge hat als bei den stark fällenden Elektrolyten: oft bleibt ein großer Teil der dispersen Phase kolloid gelöst, oder die Flockung erfolgt erst nach sehr langer Zeit u. dergl. m.

Werden Anion und Kation nahezu gleich stark adsorbiert, so wird das Gleiche gelten wie für den eben erörterten zweiten Fall, nur daß die aufladende Wirkung des Anions noch mehr gegen die störende fällende Wirkung zurücktritt. Übrigens gleicht, was mit d[illegible]er Auffassung übereinstimmt, die Fällung von As_2S_3-sol durch Alkalisalze z. B. entschieden der durch Zitrate, wenn sie auch nicht so unregelmäßig ist.

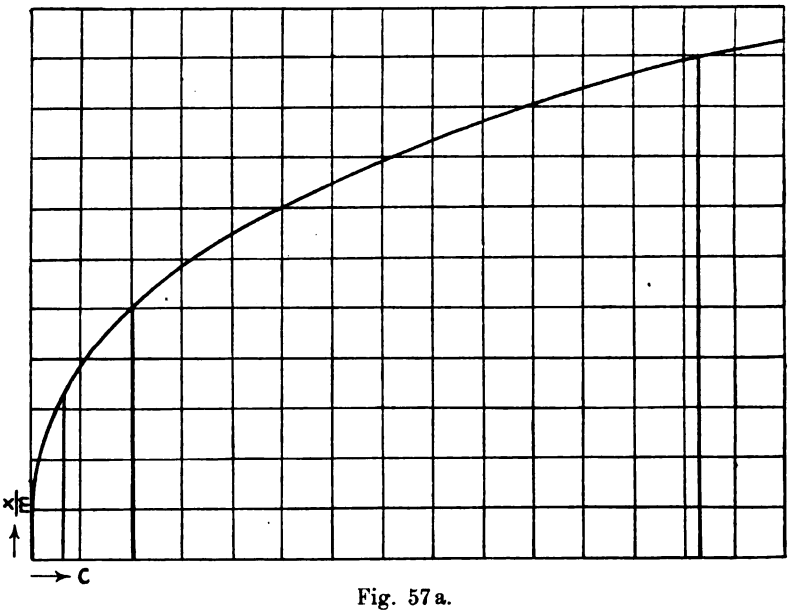


Fig. 57a.

Es läßt sich nun durch die Adsorptionstheorie auch die auffallendste Eigentümlichkeit der Fällung durch Leichtmetallsalze. der Einfluß der Wertigkeit, deuten. Nimmt man an, — was nach den Versuchen von Kellner (siehe S. 167) durchaus nicht ausgeschlossen ist, — daß die verschiedenwertigen Leichtmetallkationen in gleichen molaren Konzentrationen gleich stark adsorbiert werden, so müßten die adsorbierten Mengen, um gleich stark zu entladen, äquivalent sein, also sich bei den ein-, zwei- und dreiwertigen Kationen wie $1 : {}^1/_2 : {}^1/_3$ verhalten. Wenn also die Kurve in Fig. 57a die Adsorption aller Leichtmetallkationen darstellt, so sollten die

Digitized by Google

Ordinaten, die den adsorbierten Mengen für ein-, zwei- und dreiwertige Kationen entsprechen, das Verhältnis $1 : {}^1/_2 : {}^1/_3$ haben. Die Abscissen, die diesen Werten zugehören, müssen dann angenähert den Fällungswerten γ gleich sein; richtiger ist es, vom γ noch die adsorbierte Menge $\frac{x}{m}$, deren Größe man messen kann (siehe S. 357), abzuziehen. Man prüft diese Beziehung am bequemsten, indem man in einem Koordinatensystem den Logarithmen der beobachteten $\left(\gamma - \frac{x}{m}\right)$-Werte für ein-, zwei- und dreiwertige Kationen die Logarithmen von 3, 1,5 und 1 zuordnet; die so gekennzeichneten Punkte sollten auf einer Graden liegen, was tatsächlich der Fall ist, wie Fig. 57b zeigt. In [illegible]r

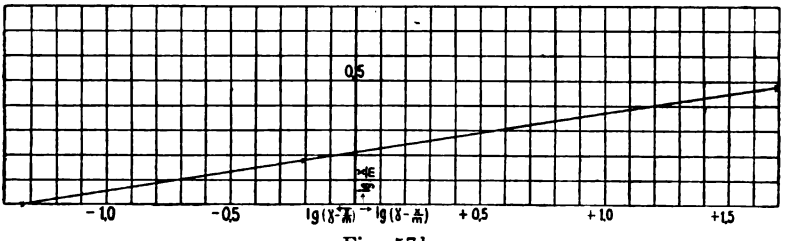


Fig. 57b.

nachfolgenden Tabelle sind die nach der Adsorptionsformel in dieser Weise berechneten Fällungswerte mit den beobachteten verglichen, und zwar wurden für das As_2S_3-sol. bei dem sich, wie erwähnt, die $\frac{x}{m}$-Werte schätzen lassen, die $\left(\gamma - \frac{x}{m}\right)$-Werte, für die anderen nur die γ-Werte benutzt.

Tabelle 84.

As_2S_3-sol: $\alpha = 1{,}607$; $\frac{1}{n} = 0{,}161$. CdS-sol; $\alpha = 1{,}941$; $\frac{1}{n} = 0{,}1854$.

Elektrolyt	$\left(\gamma - \frac{x}{m}\right)$ beob.	$\left(\gamma - \frac{x}{m}\right)$ berechn.	Elektrolyt	γ (beob.)	γ (berechn.)
KCl	49,4	48,2	KCl	8,3	10
$BaCl_2$	0,621	0,652	$BaCl_2$	0,41	0,25
$AlCl_3$	0,046	0,053	$\frac{Al_2(SO_4)_3}{2}$	0,025	0,028

Pt-sol; $\alpha = 2{,}754$; $\frac{1}{n} = 0{,}231$.

Elektrolyt	γ (beob.)	γ (berechn.)
KCl	2,2	1,5
$BaCl_2$	0,058	0,072
$\frac{Al_2(SO_4)_3}{2}$	0,013	0,013

Digitized by Google

Es mag darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Werte von $\frac{1}{n}$ von derselben Größenordnung sind, wie sie z. B. van Bemmelen (siehe Tabelle 38, S. 150—151) für die Adsorption von Alkalien fand.

Im Einklang mit der entwickelten Anschauung ist ferner der Umstand, daß Lösungen gleichwertiger Leichtmetallkationen in äquivalenten Konzentrationen gleich stark fällend wirken, wie es aus Tabelle 81 deutlich hervorgeht.

Die etwaige aufladende Wirkung der Anionen kommt, wenn überhaupt, in diesen Fällen immer in gleichem Maße in Frage, da es sich entweder um die gleichen oder um nahezu gleich adsorbierbare Anionen handelt.

In ganz analoger Weise erklärt sich der Wertigkeitseinfluß bei den elektroendosmotischen Versuchen Perrins (S. 247).

Als wichtige Bestätigung dieser Adsorptionstheorie der Flockung muß nun die Tatsache gelten, daß wirklich eine solche Trennung der Ionen des fällenden Elektrolyten statthat, wie sie die Betrachtungen auf S. 350 voraussehen lassen. Es sollte sich ja das Kation des fällenden Elektrolyten in der inneren Schicht mit dem Anion des „aktiven Elektrolyten" vereinen, während in der äußeren Schicht das Anion des fällenden Elektrolyten mit dem Kation des aktiven verbleibt. Da diese Neutralisation des aktiven Elektrolyten durch den fällenden die Flockung zur Folge hat, die Flocken aber die innere Schicht mit sich reißen, so sollte das fällende Kation in den Niederschlag gerissen werden, während eine äquivalente Menge des aktiven Kations in die Lösung tritt. Schon Linder und Picton[1]) beobachteten dieses Mitreißen des fällenden Kations durch ausgeflocktes As_2S_3; ausführlichere Versuche stellten später Whitney und Ober[2]) an. Es ergab sich, daß äquivalente Mengen des Kations in den Flocken enthalten waren, während die Lösung nach der Fällung die äquivalente Menge H·ion barg (vom H_2S, das ja als aktiver Elektrolyt des As_2S_3-sols anzusehen ist, siehe S. 321). Die nachfolgende Tabelle läßt erkennen, wie weitgehend dies bei Versuchen mit verschiedenen As_2S_3-solen erfüllt ist.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **67**, 63 (1895).

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, 630 (1902).

Digitized by Google

Tabelle 85 [1]).

Kation	Auf 100 Millimol As_2S_3 enthaltene Äquivalente des Kations	Beobachter
$Ba^{\cdot\cdot}$	2,11	Linder und Picton [2])
$K^{\cdot}$	2,01	Whitney und Ober [3])
$Ca^{\cdot\cdot}$	2,46	„
$Sr^{\cdot\cdot}$	2,02	„
$Ba^{\cdot\cdot}$	2,72	„
$C_6H_5NH_3^{\cdot}$	1,81	Freundlich [4])
Neufuchsinkation	1,86	„

Es könnte erst überraschen, daß trotz der sehr verschiedenen Fällungswerte dieser Kationen äquivalente Mengen adsorbiert werden; dies ist aber eine notwendige Folge der früheren Überlegungen: die Fällungskonzentrationen mußten ja deswegen so verschieden sein, damit gerade äquivalente adsorbierte Mengen die gleiche Entladung bewirken konnten (S. 354).

Dieses Mitreißen trägt auch sonst ganz das Gepräge einer Adsorption: man kann z. B. ein adsorbiertes Kation durch ein anderes verdrängen; wenn man die mit $BaCl_2$ gefällten Flocken von As_2S_3 mit einer konzentrierten NH_4Cl-Lösung behandelt, tritt das $Ba^{\cdot\cdot}$-ion größtenteils in die Lösung ein, das $NH_4^{\cdot}$-ion dafür in die Flocken (Whitney und Ober) [3]). Es entspricht dies ganz den Verdrängungsvorgängen bei Adsorptionen (siehe S. 165). Blake [5]) zeigte, daß beim Ausfällen eines Goldsols gleichfalls Kation adsorbiert wird, und daß die Menge um so größer ist, je weniger sauer die Lösung verbleibt; man vergleiche damit die völlig übereinstimmenden Beobachtungen van Bemmelens (S. 168).

Eine Adsorptionsisotherme für Konzentrationen unterhalb der Fällungskonzentration zu bestimmen, wird schwer halten, da die letztere im allgemeinen zu klein ist. van Bemmelen [6]) hat aber Versuche angestellt, in der Weise, daß er Eisenhydroxydsole mit Elektrolyten ($Ba(OH)_2$ u. a.) in Konzentrationen fällte, die die

---

[1]) Mit Hilfe dieser Messungen wurde das $\frac{x}{m}$ im Ausdruck $\left(\gamma - \frac{x}{m}\right)$ S. 355 bestimmt.

[2]) Journ. Chem. Soc. **67**, 63 (1895).

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, 630 (1902).

[4]) Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. **1**, 321 (1907).

[5]) Americ. Journ. of Scienc. **16**, 381 (1903).

[6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **36**, 387 (1903).

Digitized by Google

Fällungskonzentration übertrafen: es zeigte sich eine regelmäßige Adsorption.

Es ist übrigens zu beachten, daß die Beobachtung einer derartigen Adsorption eine gute Bestätigung der eben entwickelten Fällungstheorie ist, daß sie aber umgekehrt diese nicht erschüttert, falls sie nicht beobachtet wird. Ihr Auftreten hängt von den gleichen Umständen ab, wie sie auf S. 169 erörtert wurden. Nur wenn das durch Wechselwirkung des fällenden und aktiven Elektrolyten an der Grenzfläche entstehende Salz schwer löslich oder stark adsorbierbar ist, wird man ein derartiges Mitreißen beobachten müssen. Ist es aber leicht löslich und wenig adsorbierbar, so muß es sich zwischen Lösung und Oberfläche verteilen, und man findet in den ausgefällten Flocken entsprechend wenig davon. Die durch das Eintreten der fällenden Ionen in die Oberflächenschicht bedingte elektrische Störung wird aber auch in diesem Falle eingetreten sein.

Die positiven Sole entsprechen ganz den negativen, nur daß hier die Anionen maßgebend sind, daß H·-ion und OH'-ion ihre Rolle vertauscht haben usw. Es ist von Interesse zu bemerken, daß hier die organischen Anionen ihrer starken Adsorbierbarkeit entsprechend (siehe Tabelle 43, S. 160) stark fällen; so fanden Linder und Picton[1]) (nach einer etwas andern Bestimmungsmethode) bei einem $Fe(OH)_3$-sol für NaCl eine Fällungskonzentration von 300, für Na-Formiat 56, für Na-Azetat 33, für Na-Benzoat 32 und für Na-Salizylat 20. Auch einen Austausch der Anionen stellten die genannten Forscher fest: beim Fällen eines $Fe(OH)_3$-sols mit andren Anionen tritt die äquivalente Cl'-ionmenge in die Lösung. Das gleiche fand Duclaux[2]). Dies deutet darauf hin, daß Eisenchlorid, oder wohl richtiger ein Eisenhydroxychlorid der aktive Elektrolyt ist[3]).

[1]) Journ. Chem. Soc. 87, 1906 (1905).

[2]) loc. cit. S. 321.

[3]) Es könnte überraschen, daß auch Chloride fällend wirken (siehe z. B. Linder u. Picton, Journ. chem. Soc. 87, 1927, 1905), da Chlorion schon von vornherein in der dispersen Phase enthalten ist; ebenso daß Säuren beim As_2S_3-sol flocken, wo ja auch H·-ion ursprünglich vorhanden ist. Man muß aber bedenken, daß vor dem Zusatz des fällenden Chlorids das Dispersionsmittel arm an Chlorion ist; das Verteilungsbestreben des in der dispersen Phase enthaltenen erzeugt ja die Doppelschicht. Nach dem Zusatz des fällenden Chlorids ist das Dispersionsmittel zu reich an Chlorion: es tritt entsprechend viel davon in die disperse Phase, bedingt die Entladung, die weiteren elektrischen Störungen, schließlich die Flockung.

Digitized by Google

Überblickt man die Fällungserscheinungen, so läßt sich sagen: es handelt sich sicher um dynamische Vorgänge, deren Verwandtschaft mit den elektrokinetischen Phänomenen unverkennbar ist, bei denen also neben den elektrischen Eigenschaften der Ionen vor allem ihre Adsorbierbarkeit eine Rolle spielt. Wie weit der besondere Mechanismus, der hier beschrieben wurde, zustreffend ist, steht dahin. Es ist z. B. nicht ausgeschlossen, daß die Vergrößerung der Grenzflächenspannung, die ja notwendig eine Vereinigung der Teilchen begünstigt, eine größere Rolle bei der Flockung spielt als hier angenommen wurde; bei der Lebhaftigkeit der Brownschen Bewegung und der geringen Änderung der Spannung, die die Aufhebung der Doppelschicht bedingen dürfte, möchte man diesem Faktor nur eine untergeordnete Bedeutung zuschreiben.

Nachzutragen ist noch folgendes: den Einfluß der Wertigkeit beim Fällen der Sole durch Elektrolyte erkannte Schulze[1]) zuerst an As_2S_3- und Sb_2S_3-solen; Prost[2]) beobachtete ihn bei einem CdS-sol, Linder und Picton[3]) gleichfalls an einem As_2S_3-sol; daß der kataphoretische Wanderungssinn für das Überwiegen des Einflusses der Kationen bezw. Anionen entscheidend ist, lehrte als erster Hardy[4]), der Versuche an Au- und $Fe(OH)_3$-solen anstellte. Freundlich[5]) bestätigte dies an As_2S_3-, Pt- und $Fe(OH)_3$-solen und wies darauf hin, daß die Adsorbierbarkeit der Ionen eine Rolle spielt und daß auf der Adsorptionsisotherme fußend eine Berechnung der Erscheinungen möglich ist. Ferner veröffentlichten seither noch Blake[6]) Fällungsversuche an Au-solen, Linder und Picton[7]) solche an $Fe(OH)_3$-solen, A. Müller[8]) an (positiven) $Zr(OH)_4$-solen, Woudstra[9]) an Silbersolen, Kawamura[10]) an $Al(OH)_3$-solen.

Die suspendierende Wirkung der Elektrolyte läßt sich nicht so leicht von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus betrachten. Man muß hier unterscheiden, ob der Elektrolyt nur die Beständig-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **25**, 431 (1882); **27**, 320 (1883).

[2]) Bull. de l'Acad. Roy. d. Belg. (3) **14**, 312 (1887).

[3]) Journ. chem. Soc. **67**, 63 (1895).

[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **37**, 385 (1900).

[5]) Zeitschr. f. phys. Chem. **44**, 129 (1903); Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. **1**, 321 (1907); seinen Versuchen sind die Tabellen 80—83 entnommen.

[6]) Americ. Journ. of Scienc. **16**, 433 (1903).

[7]) loc. cit. S. 358.

[8]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **52**, 316 (1907).

[9]) Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 607 (1908).

[10]) Journ. of the Colleg. of Scienc., Imp. Univ. of Tokio **25**, Abhandl. 8 (1908); dort auch Schwellenwerte und eine Reihe Fällungswerte organischer Anionen.

Digitized by Google

keit eines Sols erhöht, z. B. Submikronen in Amikronen aufteilt oder ob er im Stande ist, ausgefällte Flocken wieder kolloid in Lösung zu bringen.

Die schon auf S. 346 erwähnten Versuche von Mayer, Schaeffer und Terroine lehrten, daß in der Tat bei positiven Solen das $H^{\cdot}$-ion suspendierend wirkt, bei negativen das OH'-ion; so entstehen z. B. beim Verstäuben von Platin in schwachalkalischer Lösung vor allem Amikronen, in reinem Wasser mehr Submikronen, wodurch sich die Beobachtung Bredigs, daß Alkali seine Sole beständiger macht, erklärt.

Es taucht nun die Frage auf: wie weit ist überhaupt ein Gehalt an suspendierenden Elektrolyten für die Beständigkeit eines Soles nötig? Jordis[1]) bejahte diese Frage entschieden und betonte, daß der Gehalt an Chlorion für die Beständigkeit des $Fe(OH)_3$-sols unerläßlich sei. Lottermoser[2]) hat diese Anschauung dann experimentell sichergestellt. Er bereitete Halogensilbersole, indem er eine verdünnte Lösung eines Silbersalzes zu einer verdünnten Halogenalkalilösung fließen ließ. Das Halogensilber hielt sich suspendiert, wenn ein kleiner Überschuß an Halogenalkali in der Lösung verblieb; wurde aber austitriert, so daß das ganze Halogen vom Silber in Beschlag genommen wurde, so flockte das Sol aus. Beim Dialysieren desSols verblieb stets ein Rest von Halogenalkali adsorbiert, wie es für andere Elektrolyte bei anderen Solen schon erwähnt wurde (S. 321 u. folg.). Diese Sole waren negativ; das Halogenion wäre danach stärker adsorbierbar als die Alkaliionen (es handelt sich besonders um I'-ion)[3]).

Am Halogensilber konnte derselbe Nachweis gleich für ein positives Sol erbracht werden. Ließ Lottermoser eine verdünnte Halogenalkalilösung zu einer verdünnten Silbersalzlösung fließen, so erhielt er, solange noch etwas Silbersalz im Überschuß blieb, entsprechend der stärkeren Adsorbierbarkeit des Silberions, ein positives Sol. Auch hier trat beim Austitrieren Flockung ein.

Vereinigt man diese Erfahrungen mit der Tatsache, daß alle Sole stets Reste von Elektrolyten enthalten, daß diese offenbar den Sinn der Doppelschicht usw. bedingen, so wird man

---

[1]) loc. cit. 321.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. **72**, 39 (1905); **73**, 374 (1906).

[3]) Lottermoser hält es für möglich, daß ein Komplex $AgJ.JNa$ eine Rolle spielt.

Digitized by Google

Duclaux[1]) Recht geben, wenn er diese Elektrolytreste als die „aktiven" bezeichnet, und wird ihre Gegenwart für die Beständigkeit der Sole als notwendig erachten. Weshalb sie so wirken, dürfte vor allem an der gleichsinnigen Aufladung liegen: diese bedingt eine Abstoßung der Teilchen (die Doppelschichten sind ja „dissoziiert", siehe S. 248), hierdurch wird einmal die Aufteilung möglichst weit getrieben, ferner wirkt sie im Verein mit der Brownschen Bewegung und der Zähigkeit der dünnen Flüssigkeitslamellen der die Grenzflächen verkleinernden Grenzflächenspannung entgegen (siehe S. 186). Suspendierend werden also für negative Sole die stark adsorbierbaren Anionen wirken (OH', die der organischen Säuren u. a. m.), für positive die stark adsorbierbaren Kationen (H·ion, die Ionen der Schwermetalle und der organischen Basen), wobei immer vorausgesetzt wird, daß das gleichfalls anwesende andere Ion nicht zu stark fällt. Bei größeren Konzentrationen der suspendierenden Elektrolyte tritt, wie schon S. 353 erwähnt wurde, doch Flockung ein, was wahrscheinlich auf die Störungen zurückzuführen ist, die durch die zunehmende Adsorption des „fällenden" Ions bewirkt werden.

Wenn die disperse Phase als Flocken ausgefällt ist, so geht die Suspension nicht so einfach von statten, während man die Submikronen noch als lockere Verbände von Amikronen ansehen kann, bei denen die Brownsche Bewegung wohl jede aufteilende Wirkung einer Aufladung begünstigt. Die ruhenden ausgefällten Flocken befinden sich ja noch in keinem Gleichgewichtszustand; wie später noch näher zu erörtern sein wird, wandeln sie sich von der amorphen, feinverteilten Form in immer gröbere und mehr kristallinische Formen um und bieten dann jedem aufteilenden Einfluß an einer kleineren Oberfläche immer kleinere Angriffsgebiete. Frisch gefällte Flocken werden daher unter Umständen noch leicht kolloid in Lösung gebracht werden können, ältere immer schwerer und schwerer mit Unterstützung mechanischer Mittel, feinen Zerreibens, kräftigen Rührens u. dergl. Ein solches Verhalten ist von den verschiedensten Forschern[2]) bei der Bildung kolloider Sulfide, Hydroxyde u. dergl. beobachtet worden (siehe auch Anhang, Tab. I).

Es ist klar, daß nicht nur die aufladende, sondern jede lösende und damit verbundene, die Grenzflächenspannung verkleinernde

---

[1]) loc. cit. S. 324.

[2]) Siehe z. B. Spring, Berl. Ber. **16**, 1142 (1883); Linder u. Picton, Journ. chem. Soc. **61**, 114 (1892); Winssinger, Bull. soc. chim. **49**, 452 (1888).

Digitized by Google

Wirkung die kolloide Aufteilung eines festen Stoffes begünstigt, und daß dies besonders stark in Frage kommt, wenn der feste Stoff lösliche Fremdstoffe enthält. Welcher Anteil all diesen wirksamen Faktoren in den verschiedenen Fällen einer kolloiden Zerteilung zuzuweisen ist, hat man noch nicht systematisch untersucht. Etwas eingehender können diese Punkte erst später (siehe S. 456 u. folg.) erörtert werden.

Auf die Frage, welcher Zusammenhang zwischen dem Gehalt an disperser Phase und der Fällungskonzentration besteht, läßt sich auch noch keine eindeutige Antwort geben. Bisweilen scheint der Fällungswert einfach proportional dem Gehalt an suspendierten Teilchen zu wachsen, in andern Fällen ist er nur wenig davon abhängig (siehe Tabelle 80, S. 351). Nur dadurch, daß man gleichzeitig die Teilchengröße und -zahl, Gehalt an aktivem Elektrolyt und Fällungskonzentration bestimmte, ließe sich dies aufklären.

Von Interesse ist die fällende und auch die suspendierende Wirkung eines Gemisches von Elektrolyten, die entweder gleichzeitig einwirken oder aufeinander folgen. Nach der hier entwickelten Theorie müßte bei der Flockung das Verhalten zweier Elektrolyte nicht einfach additiv sein, sondern sie müßten sich gegenseitig hemmen; denn die Adsorption eines Stoffes wird ja meist durch die gleichzeitige Adsorption eines zweiten verringert. Reicht daher die Konzentration des ersten Elektrolyten nicht zur Fällung aus, so genügt es nicht ohne weiteres, eine dem fehlenden Rest äquivalente Menge der zweiten zuzusetzen, sondern man braucht eine größere Menge.

Die einzigen ausgedehnteren Versuche dieser Art sind von Linder und Picton[1]) angestellt worden, leider nach einer nicht ganz zweckmäßigen Methode: sie „titrierten" die Sole, indem sie soviel Elektrolytlösung zufließen ließen, daß ein bestimmtes Volum des Sol ausgeflockt wurde. Die Konzentrationen wählten sie so, daß ungefähr das gleiche Volum der Elektrolytlösung verbraucht wurde; für einwertige Kationen war sie etwa fünfzigmal konzentrierter als für zweiwertige. Nun wurde, statt auf einmal das nötige Volum von der einen Lösung zuzugeben, nur ein Bruchteil zufließen lassen und mit einer andern Flüssigkeit austitriert. Bei gleichwertigen Kationen war die verbrauchte Summe ungefähr der gleich, die je von einem zugesetzt werden mußte; das Verhalten war also additiv. Bei verschiedenwertigen mußte dagegen vom zweiten immer

[1]) Journ. Chem. Soc. **67**, 67—68 (1895); ähnliche Versuche an kolloiden Goldlösungen hat Blake ausgeführt [Amer. Journ. of Science **16**, 432 (1903)].

Digitized by Google

merklich mehr zugesetzt werden, als dem fehlenden Rest entsprach, einerlei ob ein zweiwertiges auf ein einwertiges oder ein einwertiges auf ein zweiwertiges folgte. Hierbei ist folgendes zu bedenken:

Da die Konzentration des zweiwertigen Kations eine viel kleinere als die des einwertigen ist, so befindet man sich bezüglich der ersteren im steil ansteigenden Teil der Adsorptionsisotherme; ist dessen Konzentration kleiner als die Fällungskonzentration, so bedingt dies ein merkliches Sinken der adsorbierten Menge, und diese Menge wird noch dadurch verringert, daß das einwertige Kation die Adsorption herabsetzt. Des letzteren Adsorption wird aber auch durch das zweiwertige verkleinert. So kommt es, daß die zur Fällung nötigen Äquivalente nicht aufgebracht werden.

An die Betrachtung des fällenden und suspendierenden Einflusses der Elektrolyte schließt sich naturgemäß die Wechselwirkung verschiedener Sole aufeinander an. Da es aber zweckmäßig ist, das Verhalten der Emulsionskolloide mit einzubeziehen, so soll hierauf erst später eingegangen werden. Nur soviel sei schon jetzt bemerkt: es besteht sowohl eine fällende wie eine suspendierende — eine „schützende" — Wirkung eines Sols auf ein andres, und diese hängt eng, wenn auch nicht einzig damit zusammen, ob sie entgegengesetzt oder gleich geladen sind.

Es ist noch zu erwähnen, daß Nichtelektrolyte ohne Einfluß auf die Beständigkeit von Solen sind; für ein Arsentrisulfidsol habe ich gezeigt[1]), daß es gegen einen Zusatz von Methyl-, Äthylalkohol, Formaldehyd, Äthyläther, Azeton, Rohrzucker, Harnstoff und Phenol, ebenso gegen Schütteln mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. a. unempfindlich ist. Blake[2]) gibt an, daß Goldsole durch Ätherzusatz beständiger werden.

Eine besondere Eigentümlichkeit der Goldsole muß berührt werden. Man erhält sie in den verschiedensten Farben zwischen rot und blau, ohne daß es zur Zeit möglich ist zu sagen, wodurch diese Verschiedenheiten entstehen. Nach den Untersuchungen von Steubing[3]) handelt es sich nicht um einen Unterschied in der Größe der Teilchen, wohl aber möglicherweise in der Gestalt. Wenn man nun ein rotes Sol mit einem Elektrolyten mischt, so schlägt seine Farbe in blau um. Dies Blau ist aber von dem verschieden, das die bei sorgfältiger Arbeit unmittelbar erhaltenen blauen Sole zeigen.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **44**, 136 (1903).
[2]) loc. cit. S. 359.
[3]) loc. cit. S. 317.

Digitized by Google

Die Farbänderung von rot in blau läßt sich jetzt schon deuten; denn Maxwell Garnett[1]) hat gezeigt, daß ein Goldsol, das sehr kleine, weit voneinander entfernte Goldkügelchen enthält, rot sein sollte, daß aber die rote Farbe beim Zusammentreten der Teilchen zu größern Komplexen in blau übergehn muß. Es liegt dies daran, — worauf hier nicht näher einzugehn ist, — daß bei sehr kleinen Kugeln das Adsorptionsvermögen des Goldes das Reflexionsvermögen überwiegt. Sind aber die kleinen Kugeln zu größern Komplexen zusammengetreten, so wird dem Reflexionsvermögen des gewöhnlichen Goldes gemäß vor allem rotes und gelbes Licht reflektiert, die Farbe im durchgehenden Licht wird also blau. Bei Goldsolen kann man auch das Fällungsvermögen in der Weise bestimmen, daß man die Elektrolytkonzentrationen feststellt, die unter gegebenen Bedingungen die rote Farbe in Blau umschlagen lassen[2]).

Temperatur- und Volumänderungen bei der Fällung von Solen.

Die gesamte Energieänderung, die bei der Flockung eines Sols statthat, ist notwendig sehr gering, es handelt sich ja im wesentlichen nur um eine Grenzflächenverkleinerung. Tatsächlich tritt bei einer Fällung durch Elektrolyte keine merkbare Temperaturänderung auf (weniger als $0{,}02^0$), wie von Linder und Picton[3]) bei der Flockung von einem As_2S_3-, Sb_2S_3- und $Fe(OH)_3$-sol mit einigen Tropfen einer konzentrierten $CaCl_2$-lösung nachgewiesen wurde.

Von den gleichen Forschern[4]) wurde die Volumänderung beim Flocken mit einem empfindlichen Dilatometer untersucht, welches so konstruiert war, daß man durch bloßes Neigen den fällenden Elektrolyten einführen und ferner wirksam rühren konnte. Bei einem As_2S_3-sol änderte sich das Volum beim Fällen innerhalb der Fehlergrenzen um denselben Betrag wie beim Verdünnen mit reinem Wasser; die Volumänderung war praktisch null. Bei einem Eisenhydroxydsol war dagegen eine zwar kleine, aber die Fehlergrenze sicher überschreitende Dilatation der Lösung beim Flocken vorhanden; die Solbildung ist also mit einer Kontraktion verknüpft. Das $Fe(OH)_3$-sol steht in dieser Hinsicht den Emulsionskolloiden schon näher.

---

[1]) Philos. Trans. **205**, 248—255 (1906).

[2]) Auffallende Verschiedenheiten in der Farbe zeigen u. a. auch Sole des Silbers [siehe Anhang, Tabelle I, ferner u. a. Gallagher, Journ. of phys. chem. **10**, 701 (1906)] und des Tellurs (siehe Anhang, Tabelle I).

[3]) Journ. Chem. Soc. **61**, 144, 146 u. 153 (1892).

[4]) Journ. Chem. Soc. **67**, 72 (1895) u. **87**, 1907 u. 1923 (1905).

Digitized by Google

Einfluß der Elektrolyte auf grobe Suspensionen.

Wie sehr sich das Verhalten der Suspensionskolloide an das der groben Suspensionen anschließt, erkennt man daraus, daß letztere sich Elektrolyten gegenüber durchaus ähnlich verhalten. Stingl und Morawski[1]) stellten durch Einwirken von H_2S auf SO_2 in wässeriger Lösung Schwefelemulsionen her, die unter dem Mikroskop bei 300facher Vergrößerung Tröpfchen erkennen ließen. Durch Salze wurden sie gefällt, und zwar bewegten sich die Konzentrationen, die in der Lösung erzeugt werden mußten, bei den Chloriden, Sulfaten und Karbonaten von Kalium, Natrium und Ammonium in der Größenordnung von 0,1—0,6 Mol i. L., bei den Chloriden des Magnesiums, Kalziums, Baryums und dem Sulfat des Magnesiums in der Größenordnung von 0,01—0,02 Mol i. L. Es ist wieder der auffallende Einfluß der Wertigkeit des Kations, wie es bei der negativen Schwefelemulsion (siehe S. 232) zu erwarten ist.

Besonders eingehende Versuche hat Bodländer[2]) über die Beschleunigung des Absetzens von Kaolinsuspensionen unter dem Einfluß von Elektrolyten ausgeführt. Daß es sich um ein Phänomen handelt, das ganz dem Ausflocken gleicht, geht daraus hervor, daß erst ein Zusammenballen der suspendierten Teilchen eintritt, wodurch das Absetzen beschleunigt wird; bei dem letzteren ist dann noch die Zähigkeit der Flüssigkeit und die Dichte der Teilchen von Bedeutung. Bodländer maß die Absetzungsgeschwindigkeit, indem er die nach einer gegebenen Zeit in einer bestimmten Schichthöhe vorhandene Kaolinmenge wog bezw. aus der Dichte der Flüssigkeit berechnete. Der Vorgang war überaus empfindlich gegen Elektrolytzusätze und äußerst abhängig von kleinen Verunreinigungen: ein sorgfältig von $CaCO_3$ befreites Kaolin gab z. B. viel kleinere, z. T. sogar in der Reihenfolge etwas verschobene Fällungswerte. Offenbar ist die Aufladung gering, das ganze System demgemäß sehr labil. Die Fällungswerte entsprechen aber doch deutlich einem negativen Ladungssinn: die mehrwertigen Kationen fällen ausgesprochen stärker als die einwertigen, noch übertroffen werden sie von den Säuren (deren Adsorptionsfolge demgemäß gegen die in den Tabellen enthaltene etwas verschoben ist), ferner von einem organischen Kation (Chininchlorhydrat). Die Basen, vor allem Ammoniak, haben umgekehrt große Fällungswerte.

Lehrreich ist der überaus deutliche Schwellenwert (siehe S. 349), den Bodländer als erster beobachtete. Da derartige Ver-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **20**, 76 (1879).

[2]) Göttinger Nachrichten 1893, S. 267.

Digitized by Google

suche an Solen nur in geringer Zahl yorliegen, mögen einige seiner Versuchsreihen angeführt werden. In der folgenden Tabelle gibt die gestrichelte Linie zu erkennen, zwischen welchen Konzentrationen der Schwellenwert liegt.

Tabelle 86.

Elektrolyt	Elektrolytgehalt Millimol i. L.	Kaolingehalt Gramm i. L.
NH_4NO_3	0	7,98
„	0,67	8,22
„	1,33	7,79
„	2,00	7,64
„	2,67	6,94
„	3,33	2,35
$\frac{H_2SO_4}{2}$	0	7,76
„	0,12	7,49
„	0,16	7,74
„	0,19	7,59
„	0,25	6,94
„	0,28	6,08
„	0,29	4,78
$ZnSO_4$	0	7,60
„	0,09	7,39
„	0,12	2,9

Besonders häufig sind Versuche an Mastixemulsionen angestellt worden, so von Hardy[1]), Spring[2]), Bechhold[3]), Michaelis. Pincussohn und Róna[4]). Man erhält sie, indem man eine alkoholische Lösung des Mastixharzes in einen Überschuß von Wasser gießt. Die Emulsion ist negativ, und dem entspricht auch die Wirkung der Elektrolyte. Die nachfolgende Tabelle gibt einige Fällungswerte wieder, die nach einer etwas andren Methode gewonnen wurden als die in den Tabellen zusammengestellten und die den Versuchen Bechholds entnommen sind.

[1]) loc. cit. S. 359.
[2]) Bull. de l'Acad. Roy. de Belg. (3) **38**, 483 (1900).
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **48**, 385 (1904).
[4]) Biochem. Zeitschr. **6**, 1 (1907).

Digitized by Google

Tabelle 87.

Mastixsuspension (negativ).

Elektrolyt	Fällungswert (Millimole i. L.)
Na Cl	1000
$AgNO_3$	125
$HgNO_3$	1,25
H Cl	10
$CaCl_2$	25
$BaCl_2$	25
$ZnSO_4$	50
$Al_2(SO_4)_3$	0,2
$Al(NO_3)_3$	0,2
$FeCl_3$	0,3

Auffallend ist, daß hier wie beim Kaolin die Säuren stärker fällen als die zweiwertigen Kationen.

Spring fand bei einer Mastixemulsion einen Schwellenwert. Michaelis, Pincussohn und Róna prüften die Frage, ob die fällenden Kationen adsorbiert werden; nur die schwerlöslichen Metallhydroxyde konnten sie in der Ausfällung nachweisen, nicht die Leichtmetallkationen. Es ist dies, wie schon auf S. 358 auseinandergesetzt wurde, kein Widerspruch mit der Adsorptionstheorie, da man nicht weiß, welcher aktive Elektrolyt die Aufladung der Mastixtröpfchen bedingt.

Bei Blutkohle konnte ich beobachten, wie sie durch Alkalien, organische Säuren (vor allem Pikrinsäure) suspendiert wurde[1]; das Gleiche beobachtete Losev[2] an sauren Farbstoffen, während die stark adsorbierbaren Kationen der basischen Farbstoffe deutlich fällend auf eine Kohlesuspension wirkten. Irgendwelche Verunreinigungen der Kohle sind hier als aktiver Elektrolyt anzunehmen.

Quantitative Versuche über die suspendierende Wirkung von OH'-ion haben Whitney und Straw[3] ausgeführt. Sie versetzten wässerige Emulsionen von Terpentin, Carven und Carvon und Suspensionen von Kaolin und Ruß mit wachsenden Mengen Natronlauge und bestimmten die Laugenkonzentration, bei der nach einer gewissen Zeit die Suspension noch am dichtesten war. Zum Vergleich mit den Solen wurde auch ein Versuch mit kolloider

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **57**, 462 (1906).

[2]) Über die Adsorption von Farbstoffen durch Kohle und Fasern; Dissertation, Leipzig 1907. S. 73.

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 325 (1907).

Digitized by Google

Silberlösung angestellt (siehe S. 360). Die optimalen Konzentrationen liegen in einem ziemlich engen Bereich, wie die nachfolgende Tabelle lehrt:

Tabelle 88.

Stoff	Na OH-Konzentration (Mol/Liter), bei der die Suspension am beständigsten ist.
Terpentin	0,08
Carven	0,0002
Carvon	0,002
Kaolin	0,0008
Ruß	0,001
Silber	0,004

Daß Nichtelektrolyte keinen flockenden Einfluß ausüben, hat schon Barus[1]) betont; für Suspensionen von Kaolin wies Bodländer[2]) nach, daß Methyl-, Äthyl-, Isobutylalkohol, Äthyläther, Azetaldehyd, Paraldehyd, Azeton, Rohr-, Trauben-, Milchzucker, Phenol, β-Naphtol, Anilin keine Fällung verursachten.

Daß andere elektrische Wirkungen: eine hochgeladene Spitze, ein Wechselfeld usw., ferner Röntgenstrahlen, für die Beständigkeit der Sole und Suspensionen ohne Bedeutung sind, wie Spring[3]) zeigte, ist leicht verständlich; bei den trägen Elektrizitätsträgern der wässerigen Lösungen bleiben alle Effekte, die man mit den genannten Anordnungen in Gasen erzeugen kann (siehe S. 306), aus.

Einfluß der Temperatur, des Druckes u. dergl. auf die Beständigkeit der Suspensionskolloide.

Ueber den Einfluß der Temperatur läßt sich zur Zeit nicht sehr viel sagen, da es an quantitativen Untersuchungen fehlt. Beim Abkühlen eines Sols bemerkt man keine Veränderung in der Beständigkeit. Läßt man dagegen gefrieren, so wird sehr oft die disperse Phase ausgefällt und geht beim Auftauen nicht wieder kolloid in Lösung (Sol von Sb_2S_3 [Ljubawin[4])], von Au_2S und Au_2S_2 [Schneider[5])], von As_2S_3 [Linder und Picton[6])], von Gold [Bredig[7])] u. a. m.). Bei einem Sol von Kupfersulfid

[1]) Americ. Journ. of Science **37**, 122 (1889).
[2]) loc. cit. S. 365.
[3]) loc. cit. S. 366.
[4]) Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. **21**, 397 (1889).
[5]) Berl. Ber. **24**, 2242 u. 2244 (1891).
[6]) Journ. Chem. Soc. **67**, 73 (1895).
[7]) Anorg. Ferm. S. 28.

Digitized by Google

ging beim Auftauen ein Teil des Sulfids wieder kolloid in Lösung, und bei einem von Eisenhydroxyd, das bis auf —19° abgekühlt worden war, wurde beim Schmelzen das ganze Hydroxyd suspendiert (Ljubawin); ähnlich wie das Kupfersulfid verhielt sich ein nach Carey-Lea hergestelltes Silbersol [1]). Bobertag, Feist und H. W. Fischer [2]) beobachteten gleichfalls bei Metallsolen ein völliges Ausfällen beim Gefrieren, während verdünnte Sole von As_2S_3, Sb_2S_3 und $Fe(OH)_3$ nach dem Auftauen nur viel trüber geworden waren.

Man gewinnt den Eindruck, als ob es sich hier darum handle, wie weit eine einmal ausgeschiedene disperse Phase überhaupt wieder kolloid in Lösung geht. Gerade das Eisenhydroxyd wird ja auch, wenn es durch Salz ausgefällt worden ist, durch bloßes Auswaschen von neuem suspendiert (siehe S. 344), während dies bei den Sulfiden und Metallen meist nicht der Fall ist. Es dürfte beim Gefrieren das Wasser rein ausfrieren, wodurch schließlich die Teilchen notwendig zu Flocken zusammentreten müssen. Ob sie beim Auftauen wieder kolloid in Lösung gehen, hängt wohl allgemein von den Faktoren ab (Gehalt an aktiven Elektrolyten, Verschmelzen der Flocken usw.), die das Suspendieren ermöglichen.

Nicht wesentlich verschieden vom Falle des Ausfrierens wird es liegen, wenn man ein Sol im Vakuum zur Trockne eindunsten läßt. Meist bleibt die disperse Phase in einer Form zurück, in der sie sich nicht mehr leicht suspendieren läßt (As_2S_3 [Schulze [3])], CuS [Spring [4])]). In vielen Fällen wird man die disperse Phase wieder kolloid lösen können, wenn auch der Umstand, daß die Ausscheidung hier ziemlich langsam erfolgt, eine relativ schwer suspendierbare Form mit kleiner Oberfläche begünstigen wird.

Erhöhung der Temperatur ändert gleichfalls die Beständigkeit nicht sehr merklich. Allerdings sollen die Fällungswerte mit steigender Temperatur kleiner werden (z. B. Spring [5]), Linder und Picton [6]). Es wäre nicht unwahrscheinlich, daß diese Änderung von der gleichen Größenordnung ist wie die der Zähigkeit des Wassers; denn je weniger zäh das Dispersionsmittel ist, um so leichter werden die trennenden Flüssigkeitshäute durchbrochen.

[1]) Prange, Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas **9**, 126 (1890).

[2]) Berl. Ber. **41**, 3675 (1908); siehe auch Lottermoser, Berl. Ber. **41**, 3976 (1908) und Gutbier u. Flury, Berl. Ber. **41**, 4259 (1908).

[3]) Journ. f. prakt. Chem. **25**, 438 (1882).

[4]) Berl. Ber. **16**, 1142 (1883).

[5]) loc. cit. S. 366.

[6]) Journ. Chem. Soc. **87**, 1931 (1905).

Digitized by Google

Sehr viel Sole vertragen langdauerndes Kochen, so z. B. das Sol des As_2S_3 (Schulze[1]), CuS (Spring[2]), Au_2S_2 [sogar auf 240° in geschlossenem Rohr erhitzt, Schneider[3]], $Fe(OH)_3$ (Geffcken[4])); etwas weniger haltbar erweisen sich unter diesen Bedingungen viele Metallsole, wenn auch das durch Reduktion mit Formaldehyd von Zsigmondy[5]) erhaltene Goldsol ein Einkochen bis zur Hälfte verträgt; die nach der Bredigschen Methode hergestellten fallen meist bei längerem Kochen aus[6]). Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß, wenn der aktive Elektrolyt ein Gas ist, z. B. H_2S bei Sulfiden, er durch Kochen entfernt wird und dies die Beständigkeit erniedrigt; ebenso ist die Bildung von fällenden Kolloiden durch Auflösung der Gefäßwände als störender Einfluß zu berücksichtigen. Es ist nach diesem allem sehr fraglich, wie weit die Fällung durch Kochen überhaupt ein regelmäßiger, definierter Vorgang ist.

Schneider[7]) hat keine Änderung in der Beständigkeit eines $Fe(OH)_3$-Sols beobachtet, mochte er es bei 17° oder 100° einem Drucke von 1700 Atmosphären aussetzen.

Nach einer Angabe von Vanino und Hartl[8]) wird ein durch Reduktion gewonnenes Goldsol durch bloßes starkes Schütteln gefällt. Bei dem großen Unterschied in den Dichten zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel wäre es nach den entwickelten Anschauungen nicht undenkbar, daß mechanische Mittel das Durchbrechen der Flüssigkeitshäutchen begünstigen. Wahrscheinlicher ist es aber, daß durch das Schütteln ein verstärktes Auflösen des Glases statthat, und so fällendes Kolloid in die Lösung gelangt (siehe S. 373).

Die Beständigkeitsbedingungen nichtwässeriger Sole.

Außerordentlich verwickelte Verhältnisse liegen bei den nichtwässerigen Solen vor. Svedberg[9]) verdankt man die eingehendste Untersuchung hierüber, und zwar hat er sie an den Metallsolen angestellt, die ihm seine Zerstäubungsmethode in großer Auswahl herzustellen gestattete (siehe S. 375, und Anhang, Tabelle II).

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **25**, 437 (1882).
[2]) loc. cit. S. 369.
[3]) Berl. Ber. **24**, 2244 (1891).
[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **49**, 298 (1904).
[5]) Lieb. Ann. **301**, 32 (1898).
[6]) Zeitschr. f. phys. Chem. **31**, 321 (1899).
[7]) Berl. Ber. **24**, 2247 (1891).
[8]) Berl. Ber. **37**, 3623 (1904).
[9]) loc. cit. S. 312.

Digitized by Google

Während das Wasser als stark dissoziierendes Dispersionsmittel den einen Grenzfall bietet, kann als Gegenstück und schwach dissoziierendes Dispersionsmittel Äthyläther gelten, an dem Svedberg vor allem Versuche ausgeführt hat. Zunächst ist tiefe Temperatur für die Solbildung günstig; während man mit einem mäßig reinen Äther bei Zimmertemperatur keine kolloiden Metallösungen gewinnt, gelingt dies bei Temperaturen unter — 20°. Erwärmt man ein solches bei tiefen Temperaturen haltbares Sol allmählich, so tritt — wenigstens bei den Edelmetallen — bei einer ziemlich scharf bestimmten Temperatur, der kritischen Fällungstemperatur, eine Flockung ein.

Diese kritische Fällungstemperatur ist in hohem Maße von Zusätzen abhängig, und zwar steigt sie, solange die Zusätze klein sind, sehr merklich mit wachsender Größe derselben. In der nachfolgenden Tabelle ist für ein mit Wasser verunreinigtes Platin-Äthersol neben dem Gehalt der Ätherlösung an Wasser die kritische Fällungstemperatur t_k und die Temperatur, bei der die kolloide Lösung durch Zerstäuben hergestellt wurde t_z.

Tabelle 89.

Gehalt an H_2O in Gramm auf 1 L. der Lösung	t_k	t_z
77,4	stabil beim Sieden	14°
38,7	„ „ „	14°
7,74	39°	15°
3,87	22,2°	15°
3,87	23,0°	15°
3,87	21,0°	15°
3,01	11,5°	— 20°
1,50	— 0,8°	— 20°
Spuren	— 6,7°	— 20°
„	— 8,5°	— 20°
„	— 28°	— 74°
„	— 48°	— 78°

Man erkennt aus der Tabelle, daß bei größerem Wassergehalt die Zerstäubung auch bei höheren Temperaturen vorgenommen werden kann.

In anderen Fällen (z. B. Benzoesäure in Äther) wird bei einem bestimmten Gehalt ein Maximum der Stabilität erreicht, das bei größeren Konzentrationen überschritten wird.

Der Umstand, daß kleine Verunreinigungen die Fällungstemperatur so auffallend erhöhen, lenkt unwillkürlich auf den Ge-

Digitized by Google

danken, daß diese Äthersole im Grunde durchaus instabil sind, und daß ihre Beständigkeit bei tiefen Temperaturen der nicht völligen Reinheit des Dispersionsmittels zuzuschreiben ist. In der Tat gelang es Svedberg, den Äther so sorgfältig zu reinigen, daß das Platinsol sogar bei — 80° durchaus instabil war.

Die Stabilität des Sols sinkt ferner mit zunehmendem Gehalt an disperser Phase.

Ähnliche Gesetzmäßigkeiten gelten für andere Edelmetalle in Äther. Die unedlen geben unbeständigen Sol und keine charakteristische Fällungstemperatur.

Die Sole in Dispersionsmitteln, deren Eigenschaften zwischen denen des Wassers und des Äthers liegen, zeigen Beständigkeitsbedingungen, die vorerst noch unentwirrbar sind. Sowohl die Eigentümlichkeiten des Dispersionsmittels als die der dispersen Phase und vor allem der Verunreinigungen sind von Einfluß. Um ein Beispiel von der Mannigfaltigkeit dieser Verhältnisse zu geben, sei erwähnt, daß nach Svedberg[1]) ein Platinäthylalkosol bei Zimmertemperatur instabil ist, ein Platin-n-propylalkosol stabil: nicht einmal bei stundenlangem Erhitzen auf 125° fällt es aus; Ce gibt ein stabiles Isobutylalkosol, La nicht; Pt und Pd geben gleichfalls stabile Isobutylalkosole, Ir nicht. Nach Schneider[2]), der mit einem auf ganz anderem Wege hergestellten Silberäthylalkosol arbeitete (siehe Anhang, Tabelle II), flockt Isopropylalkohol rasch aus, Propylalkohol nicht.

Daß die Eigenschaften sich gerade so stark mit kleinen Zusätzen ändern, erinnert an das Verhalten der Leitfähigkeit dieser Dispersionsmittel[3]). Erst eine eingehende Kenntnis ihres Verhaltens als dissoziierende Lösungsmittel, der verschiedenen möglichen, chemischen Wechselwirkungen bei der Herstellung der Sole und ihrer kapillarchemischen Eigenschaften wird die Regelmäßigkeiten in diesen Vorgängen ans Licht bringen.

Die Herstellung von Suspensionskolloiden.

Suspensionskolloide lassen sich allgemein auf folgenden Wegen herstellen: einmal kann man durch passende chemische Reaktionen die disperse Phase im Dispersionsmittel entstehen lassen oder man geht von der massiven Phase aus, die in geeigneter Weise verteilt wird, sei es durch elektrisches Zerstäuben, sei es durch Auflockern

[1]) Nov. act. reg. soc. scient. Upsal. (4) **2**, No. 1, S. 109.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **7**, 339 (1894).
[3]) Siehe z. B. Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **54**, 129 (1906).

Digitized by Google

der Oberfläche und Behandeln mit suspendierenden Mitteln. Man wird, soweit angängig, die Gegenwart fällender Elektrolyte und Kolloide vermeiden, bezw. deren Konzentration möglichst klein wählen und sie nach dem Erzeugen der dispersen Phase durch Dialyse entfernen. Die Anwesenheit suspendierender Elektrolyte und Kolloide ist dagegen erwünscht, ja notwendig.

Bezüglich des ersten Verfahrens braucht kaum Näheres bemerkt zu werden, da die wichtigsten Sole, die in dieser Weise hergestellt wurden, und weitere Angaben über ihre Bereitung im Anhang, Tabelle I, zusammengestellt sind. Nur um anzudeuten, auf welche Kunstgriffe es ankommt, um unter Umständen ein gewünschtes Sol zu erhalten, sei folgendes angeführt: Zsigmondy[1]) hat ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem eine alkalikarbonathaltige Goldchloridlösung in der Hitze durch Formaldehyd zu kolloid gelöstem Gold reduziert wird; soll die disperse Phase möglichst nur aus Amikronen bestehen, so muß das Wasser außerordentlich rein sein, und zwar stören nicht die Elektrolyte, die ja von vornherein in ziemlicher Konzentration vorhanden sind, sondern vor allem Kolloidstoffe (Silikate, Erdalkaliphosphate u. dergl.), die fällend wirken. Um ganz sicher zu gehen, muß das Wasser unter Verwendung eines Silberkühlers umdestilliert werden.

Auf die Sole, die mit Hilfe von „Schutzkolloiden“ hergestellt werden, soll erst im Anschluß an die Emulsionskolloide näher eingegangen werden. Doch mögen hier schon einige Sole besprochen werden, deren Herstellungsart vielleicht eng mit der Wirkung der Schutzkolloide zu verknüpfen ist, die sich aber andererseits naturgemäß an die Sole des Eisen- und Aluminiumhydroxyds anschließen. Vom Eisenhydroxydsol wurde schon S. 322 erwähnt, daß es stets Eisensalz enthält; seine Herstellungsmethode läuft im Grunde immer darauf hinaus, daß man Eisenhydroxyd in einer Eisensalzlösung suspendiert und das überschüssige Salz durch Dialyse entfernt. Nun hat aber Szilard[2]) gezeigt, daß es gar nicht nötig ist, ein Hydroxyd mit einem gleichnamigen Salz zu vereinigen, man kann auch zum Suspendieren Salze anderer Schwermetalle nehmen, die nur ziemlich stark hydrolysiert sein müssen. Er hat so Eisenhydroxyd mit Thoriumazetat, Thoriumhydroxyd mit Uranylazetat, Uranylhydroxyd mit Thoriumazetat usw. suspendiert und eine große Mannigfaltigkeit von Solen erhalten. Wie weit die suspendierende Wirkung auf

[1]) Zur Erkenntnis der Kolloide S. 98, 101.

[2]) Journ. de chim. phys. 5, 636 (1907).

Digitized by Google

elektrischen Einflüssen beruht (siehe S. 361), wie weit sie vielleicht in anderer Weise zu stande kommt, soll erst später (S. 456 u. folg.) näher erörtert werden.

Auf die elektrischen Methoden der Herstellung von Solen muß etwas näher eingegangen werden. Bredig[1]) war der erste, der Metallsole in der Weise gewann, daß er zwischen Elektroden aus dem betreffenden Metall unter Wasser einen Lichtbogen erzeugte (Stromstärke 4—10 Amp; Spannung 30—50 Volt). Im Bogenstrom zerstäubt nun im wesentlichen nur die Kathode, und zwar handelt es sich hierbei um kein bloßes Verdampfen, sondern um eine spezifisch elektrische Erscheinung. Wenn man, wie es meist geschieht, die Elektroden mit der Hand führt (siehe Fig. 58), so läßt sich der Prozeß nur schwer gleichmäßig leiten: solange der Elektrodenabstand geeignet groß ist, steigen Metallwolken von der Kathode auf, die sich in der Flüssigkeit verteilen; man muß aber darauf achten, daß die Elektroden nicht verschmelzen oder der Abstand durch die Verkleinerung der Kathode nicht so groß wird, daß der Bogen erlischt.

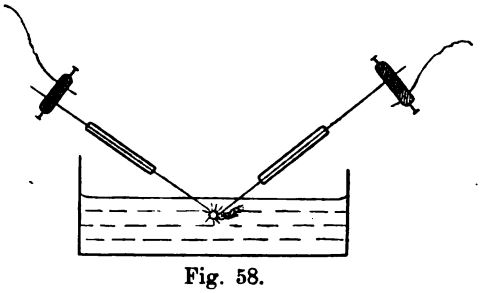


Fig. 58.

Burton[2]) ersetzt zweckmäßig die Handführung durch eine mechanische. Man erhält auf diesem Wege stabile Hydrosole des Goldes, Silbers, Platins und anderer Platinmetalle. Die Beständigkeit derselben wird merklich erhöht, wenn man Alkalien der einwertigen Kationen (siehe S. 360) als suspendierende Elektrolyte dem Wasser zusetzt. Es muß als fraglich gelten, wie weit man es nicht in diesen Solen mit etwas oxydierten Metallen zu tun hat. Vom Platin ist nach den Versuchen von Graeser[3]) wohl sicher, daß es sich beim Zerstäuben in Luft etwas oxydiert. Die Silbersole zeigen nach Mc Intosh[4]) eine recht merkliche, elektrische Leitfähigkeit, und Blake[5]) konnte bei ihnen unter Umständen eine deutliche alkalische Reaktion nachweisen (siehe auch S. 324).

---

[1]) loc. cit. S. 311.
[2]) loc. cit. S. 324.
[3]) loc. cit. S. 324.
[4]) Journ. of Phys. Chem. **6**, 15 (1902).
[5]) Americ. Journ. of Scienc. **16**, 431 (1903).

Digitized by Google

Die Bredigsche Methode versagt mehr oder minder ausgesprochen bei den unedlen Metallen und organischen Dispersionsmitteln; schuld daran ist vor allem wohl die allzu starke Erhitzung, die, entweder eine völlige Oxydation der Metalle bewirkt, oder die Flüssigkeit zu weitgehend zersetzt. Die großen Fortschritte, welche die Arbeiten Svedbergs[1]) brachten, dürften vor allem darin liegen, daß er mit seinen Methoden die Erhitzung auf ein Minimum herabdrückte.

Er erreicht dies auf zwei Wegen: bei Gleichstrom läßt er nicht den Bogen unmittelbar zwischen den Elektroden übergehen, sondern verteilt das Metall als Folie zwischen den Elektroden, die nicht aus demselben Metall zu sein brauchen, sondern zweckmäßig aus einem schwer zu verstäubenden Metall (Al, Zn) bestehen. Legt man 110 oder 220 Volt an die Elektroden, so gehen 20—50 Milliampère (schaltet man eine Kapazität parallel, nur 10—15 Milliampère) durch die Flüssigkeit; es tritt ein lebhaftes Funkenspiel auf, indem zwischen hinreichend benachbarten Metallflittern ein Bogen entsteht. Die dadurch bewirkten Erwärmungen sind aber sehr lokal und treten an immer anderen Stellen der Flüssigkeit auf, da die in lebhafte Bewegung geratenen Metallflitter stets neue Berührungspunkte finden.

Weit wirksamer war eine andere Anordnung, bei der der Gleichstrom noch durch die oszillatorische Entladung eines Induktoriums ersetzt wurde. Svedberg untersuchte alle in Betracht kommenden Einflüsse (Kapazität, Selbstinduktion, Widerstand, Funkenlänge) mit einer Schaltung, wie sie Fig. 59 darstellt. Ein Maß für die Güte der Methode gab das Verhältnis von Ausbeute an kolloidem Metall zum Zersetzungsgrad des Dispersionsmittels Als günstigste Bedingungen erwiesen sich möglichst große Kapazität, möglichst kleine Selbstinduktion, Widerstand und Funkenlänge. Wenn man auch die Bedingungen des Bogenstromes in Flüssigkeiten nur ungenau kennt, so spricht nach Svedberg alles dafür, daß unter den genannten Umständen die geringste Erwärmung durch den Bogen gewährleistet ist.

Welche Sole sich auf diesem Wege gewinnen lassen, erkennt man aus Tabelle II des Anhangs; es sind sogar, wie schon S. 318 erwähnt wurde, die kolloiden Alkalimetalle in Äther, Pentan u. a. bei tiefer Temperatur in einer indifferenten Atmosphäre hergestellt worden, die sich allerdings nur stundenlang hielten.

---

[1]) loc. cit. S. 312.

Digitized by Google

Wie sehr die Zersetzung durch diese Methode herabgedrückt wird, lehrt folgende Tabelle; in ihr wird die Verkohlung des Äthylalkohols als Dispersionsmittels bei der Bredigschen Methode mit der bei der oszillatorischen verglichen.

Tabelle 90.

Metall	Kohlenstoffgehalt in %	
	oszillat. Entladung	Gleichstromentladung
Cd	0,33	15,0
Mg	1,4	61,7
Pt	1,2	72,8

Gesetzmäßigkeiten für die Zerstäubungsfähigkeit der Metalle konnten bisher nur in beschränktem Umfang aufgefunden werden: im allgemeinen steigt die Zerstäubung mit dem Atomgewicht in den Vertikalreihen des periodischen Systems und ist bei sehr nahe ver-

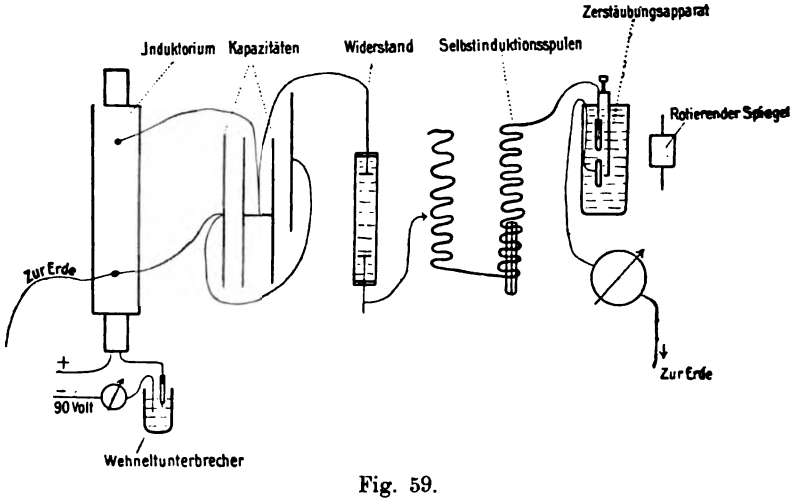


Fig. 59.

wandten Metallen annähernd gleichen Atomgewichts (Fe, Cr, Mn) ungefähr gleich groß. Ein einfacher Zusammenhang mit der Zerstäubung in Gasen scheint nicht zu bestehen.

Außer dem Bogenstrom (in merklich geringerem Maße auch dem Glimmstrom) führt unter gewissen Bedingungen eine Elektrolyse zu einer Zerstäubung der einen Elektrode. Die wichtigsten Fälle dieser Art sind in Tabelle 1 des Anhangs aufgeführt. Allgemeine Voraussetzungen für diese Erscheinung lassen sich zur Zeit schwer angeben.

Der andere Weg, der von der massiven Phase zum Sol führt, ist die Anwendung suspendierender Mittel. In den

Digitized by Google

früher genannten Fällen (siehe S. 344, Suspension von Sulfiden durch Schwefelwasserstoff, von Gold durch Ammoniak) war die feste Ausgangsphase eigentlich nicht massiv, sondern hatte bereits eine große Grenzfläche. Auch die Metallhydroxyde sind zur Suspension geeignet: Winssinger[1]) und Linder und Picton[2]) haben Sulfidsole erhalten, indem sie frischgefällte Hydroxyde mit Schwefelwasserstoff behandelten. Es kommt bei diesem Verfahren vor allem darauf an, daß sich das Hydroxyd in möglichst fein verteilter Form befindet.

Ferner lassen sich, wie Tabelle I des Anhanges zeigt, fein gepulverte Metalle durch geeignete chemische Behandlung suspendieren. So mannigfach hier die Verhältnisse im einzelnen sein werden, das allgemeine Bild dürfte das folgende sein: die chemischen Agentien ätzen durch ihre auflösende Wirkung die Oberfläche an und erzeugen die große Grenzfläche; durch Zufuhr suspendierender Elektrolyte oder Auswaschen eines Überschusses fällender (siehe das Verhalten von gefälltem $Fe(OH)_3$ S. 344) wird die Suspension vollendet. Da die Stoffe, die die Metalle angreifen, nicht immer auch suspendierend wirken, so ist verständlich, daß oft eine abwechselnde Behandlung mit verschiedenen Stoffen zum Ziele führt. Eine eingehende Untersuchung dieser eigentümlichen Erscheinungen liegt noch nicht vor[3]).

Was die nichtwässerigen Sole betrifft. so ist bezüglich der von Svedberg hergestellten Metallsole das Nötige gesagt worden; Tabelle II des Anhangs läßt erkennen, daß noch eine Reihe anderer Organosole gewonnen worden sind. Der Weg, der zu ihnen führte, bestand meist darin, daß das eine Dispersionsmittel durch das andere verdrängt wurde; man verdünnte das Sol mit dem zweiten Dispersionsmittel und entfernte durch Dialyse gegen dieses letztere das erste Dispersionsmittel immer mehr und mehr.

Das chemische Verhalten der Suspensionskolloide.

Das chemische Verhalten der Suspensionskolloide läßt sich dadurch kennzeichnen, daß die disperse Phase als ziemlich reaktionsfähig erscheint, wenn man sie mit demselben Stoffe in Masse vergleicht, dagegen als ziemlich träge, wenn man an ähnliche gelöste Stoffe denkt; man hat es eben mit einem zwar sehr fein verteilten, aber

[1]) loc. cit. S. 361.

[2]) Journ. Chem. Soc. **61**, 114 (1892).

[3]) u. a. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. **32**, 390 (1885); Kužel, Österr. Patentanm. **1**, 2573/06 Kl. 12b. 26. April 1906.

Digitized by Google

doch meist festen Stoffe zu tun. Nur durch einige Beispiele sei dies Verhalten beleuchtet. Oft verläuft die Fällung so sehr viel schneller als eine chemische Reaktion zwischen fällendem Elektrolyt und disperser Phase, daß der Fällungswert sich trotz der Wechselwirkung angenähert feststellen läßt; so lösen z. B. Säuren wie HCl, HNO_3 u. a. das $Fe(OH)_3$ nicht schnell genug, als daß nicht zuerst bei Zusatz ziemlich konzentrierter Lösungen die Flockung zu beobachten wäre. Dies ist aber bezüglich der Reaktion zwischen Alkali und Arsentrisulfid nicht der Fall: das As_2S_3-sol entfärbt sich bei Alkalizusatz in sehr kurzer Zeit. Ebenso wird das $Fe(OH)_3$ durch H_2S gleich als schwarzes Sulfid gefällt (Schneider)[1]. Chloride fällen bei Silbersolen meist einen Teil des Silbers als Chlorid bezw. Chlorür, und. zwar spielt bei den Carey Leaschen Solen das stets als aktiver Elektrolyt vorhandene Eisenzitrat eine Rolle: die Oxydation des Silbers ist mit der Reduktion des Eisens von der Ferri- zur Ferrostufe verknüpft, je mehr Eisen vorhanden ist, um so mehr Silber wird chloriert[2]). Versetzt man eine Carey Leasche Silberlösung mit Chlorwasser in einer zur völligen Chlorierung unzureichenden Menge, so erhält man eine kolloide Lösung der sog. Photochloride, d. h. Gemische von Chlorid und Chlorür, die mehr oder minder farbenrichtige Photographien geben; mit Hilfe solcher Solen lassen sich Photochlorid-Gelatineplatten herstellen (Baur)[3]).

Die gewisse chemische Trägheit vieler Sole rührt zum Teil von der amorph-festen Formart der suspendierten Teilchen her, zum Teil aber wohl auch von der Adsorptionshülle, die der aktive Fremdstoff erzeugt. Bei der von Zsigmondy[4]) beobachteten Erscheinung, daß Quecksilber oft die Teilchen eines Goldsols nicht amalgamiert, dürfte es sich möglicherweise auch darum handeln, daß wieder die letzten trennenden Flüssigkeitshäute schwer zu durchbrechen sind. Bemerkenswert ist die Angabe von Mc Intosh[5]), daß bei Bredigschen Silbersolen das Silber sich nur langsam in

---

[1]) Berl. Ber. **24**, 2242 (1891). Schneider hat übrigens beobachtet, daß ein $Fe(OH)_3$-sol auf 200° erhitzt eine ziegelrote Farbe annimmt und dann nicht mehr von H_2S angegriffen wird. Wie aus Tabelle I des Anhanges hervorgeht, bilden sich diese ziegelroten Eisenhydroxydsole auch sonst bei Methoden, die höhere Temperaturen erfordern.

[2]) Berl. Ber. **25**, 1440 (1892).

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **45**, 613 (1903).

[4]) Lieb. Ann. **301**, 37 (1899).

[5]) Journ. of Phys. Chem. **6**, 17 (1902).

Digitized by Google

HNO_3 und H_2SO_4 löst, rasch dagegen auf Zusatz einiger Tropfen einer Permanganatlösung. Auch die Tatsache, daß die meisten Sole ganz ohne Geschmack sind, zeugt von ihrer Indifferenz [1]).

Was die Analyse kolloider Lösungen betrifft, so ermöglicht ja die Flockung in einfacher Weise disperse Phasen vom Dispersionsmittel zu trennen, und die ausgefällten Flocken lassen sich dann (z. B. bei den Sulfiden, Hydroxyden u. a.) nach bekannten Methoden weiter behandeln. Immerhin ist auf die Möglichkeit einer chemischen Wechselwirkung zwischen fällendem Elektrolyten und disperser Phase zu achten: so fanden Bredig und Müller von Berneck [2]), daß, wenn man ein Platinsol mit Säuren flockt, ein Teil des Metalls in Lösung geht (ein weiterer Beweis für eine teilweise Oxydation des Platins); diesen Rest fällen Bredig und Ikeda [3]) mit H_2S aus. Bezüglich der Analyse von Goldsolen sei auf Bredig und Reinders [4]) und Steubing [5]), von Silbersolen auf Mc Intosh [6]) und Woudstra [7]) verwiesen.

Merklich schwieriger ist die Aufgabe, den aktiven Elektrolyten qualitativ und quantitativ zu bestimmen, da ja hier eine sehr kleine Menge eines Stoffes neben einem großen Überschuß eines anderen vorliegt. Linder und Picton [8]) haben z. B. bei As_2S_3-solen durch Oxydation den gesamten Schwefel- und Arsengehalt und aus der Differenz den überschüssigen H_2S bestimmt; es wäre aber durchaus möglich, daß es sich tatsächlich um eine Thiosäure des Arsens handelt. Bei $Fe(OH)_3$-solen gingen die genannten Autoren so vor, daß sie das Chlorion dem Hydroxyd durch Kochen mit Sodalösung entzogen. Überhaupt läßt sich ja die Menge des einen aktiven Ions in der äußeren Hülle dadurch feststellen, daß es beim Fällen durch Elektrolyte mehr oder minder vollständig in die Lösung übergeht; es ist dies dasselbe Verdrängen, das S. 165 als Methode erwähnt wurde, um kleine adsorbierte Mengen zu erkennen. Auf S. 339 wurde darauf hingewiesen, daß bei der Elektrolyse oft die Leitfähigkeit eines Soles abnimmt und Elektrolyte sich in den Elektroden-

---

[1]) z. B. Sb_2S_3-sol nach Schulze [Journ. f. prakt. Chem. **27**, 326 (1883)]; Au-sol nach Zsigmondy [Lieb. Ann. **301**, 34 (1899)].

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **31**, 272 (1899).

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **37**, 2 (1901).

[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **37**, 323 (1901).

[5]) loc. cit. S. 317.

[6]) Journ. of Phys. Chem. **6**, 15 (1902).

[7]) Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 607 (1908).

[8]) loc. cit. S. 321.

Digitized by Google

flüssigkeiten finden; dies wäre voraussichtlich ein weiterer Weg, die aktiven Elektrolyte qualitativ wie quantitativ zu analysieren.

Die katalytische Wirkung der Suspensionskolloide.

Während kaum eine Untersuchung vorliegt, in der die disperse Phase in einem chemischen Gleichgewicht teilnimmt, oder als mitreagierender Stoff eine Reaktionsgeschwindigkeit beeinflußt, hat der katalytische Einfluß vieler Sole. der vor allem von Bredig und seinen Schülern [1]) untersucht wurde, großes Interesse erregt. Im allgemeinen machen sich bei dem durch eine disperse Phase beschleunigten Reaktionsverlauf die gleichen Gesichtspunkte geltend, die bei den Vorgängen berücksichtigt wurden, welche an festen Grenzflächen verlaufen (siehe S. 115 u. folg., S. 173—174): das Nernst-Brunnersche Prinzip, das durch Hinzunahme der Adsorption modifiziert wird, und die durch die Adsorption allein erzeugte Konzentrationserhöhung an der Grenzfläche, welche einen rascheren Reaktionsverlauf bedingt. Der Umstand aber, daß sich die kolloiden Teilchen in Brownscher Bewegung befinden und durch die anwesenden Stoffe entweder suspendiert oder geflockt werden, bedingt manche neuartige Erscheinung.

Qualitativ beschleunigen zunächst Platinsole genau dieselben Reaktionen, die auch Platinmohr beschleunigt: der Zerfall des Wasserstoffperoxyds und unterchlorigsaurer Salze, die Oxydation des Jodkaliums durch Luftsauerstoff, die des Ammoniaks durch Permanganat, die Vereinigung des Knallgases u. a. m. Die Hemmungen durch H_2S, CS_2 u. a., die beim massiven Mohr bemerkt wurden, finden sich auch beim Sole wieder [2]).

Aber auch quantitativ ist der Parallelismus sehr weitgehend. Besonders gründlich ist der Zerfall des Wasserstoffperoxyds, der nach der Gleichung

$$2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2$$

vor sich geht, untersucht worden, eine Reaktion, deren Beschleunigung durch massives Mohr Bredig und Teletow ver-

---

[1]) Bredig und Müller v. Berneck, Zeitschr. f. phys. Chem. **31**, 258 (1899); Bredig und Ikeda, Zeitschr. f. phys. Chem. **37**, 1 (1901); Bredig und Reinders, Zeitschr. f. phys. Chem. **37**, 323 (1901); Bredig u. Fortner, Berl. Ber. **37**, 798 (1904).

[2]) Bredig, Anorgan. Ferm. S. 45.

Digitized by Google

folgten, wie bereits S. 173 erwähnt wurde. Es ergab sich bei dieser, daß sowohl in neutraler, saurer wie alkalischer Lösung die Zersetzung nach der ersten Ordnung verläuft, daß die Konstante proportional der $^2/_3$-Potenz der Rührgeschwindigkeit, proportional der ersten Potenz der Oberfläche des Platinmohrs und umgekehrt proportional dem Flüssigkeitsvolum ist; sie entsprach also ganz den Voraussetzungen der Nernst-Brunnerschen Theorie: die Geschwindigkeit ist wesentlich nur durch eine Diffusion in einer Grenzschicht (von etwa 16—50 μ Dicke) bedingt, die Reaktionsgeschwindigkeit an der Platinoberfläche ist sehr groß.

Bei einem Platinsol fanden Bredig und Müller von Berneck in neutraler und schwach saurer (Na_2HPO_4-lösung) Lösung gleichfalls eine Zersetzung nach der ersten Ordnung, wie es folgende Tabelle erkennen läßt (hier wie in den folgenden Tabellen handelt es sich um eine Temperatur von 25°).

Tabelle 91.

0,0227 mol. H_2O_2-lös. + 0,0318 Milliatom Pt i. L.

z in Minuten	$k = \frac{1}{z} \ln \frac{c_0}{c_1}$
10	0,051
20	0,051
30	0,051
35	0,048

Versucht man aus diesen Daten die Dicke der Diffusionsschicht zu berechnen, so gelangt man zu unmöglich großen Werten (etwa 70 μ), die den Teilchenabstand weit übertreffen. Zwei Umstände verbieten die glatte Übertragung der Diffusionstheorie: einmal ist die durch die Brownsche Bewegung bedingte Rührung eine ganz andere als im „makroheterogenen" System von Bredig und Teletow; zweitens darf man nicht einfach die aus der Teilchengröße abgeleitete Oberfläche als die wirksame einsetzen, da, wie man später S. 387 sehen wird, sicher ein Teil derselben als unwirksam anzusehen ist.

Die Gleichung erster Ordnung gilt auch nur angenähert; bei sehr aktiven Platinsolen von größerem Gehalt steigt die Konstante mit abnehmender Konzentration des Peroxyds an, wie die nachfolgende Tabelle, die Versuchen von Bredig und Ikeda entnommen ist, zeigt.

Digitized by Google

Tabelle 92.

0,0103 Milliatom Pt i. L.

z in Minuten	Konz. der H_2O_2-lös. (Mol i. L.)	k
0	0,0972	
6,03	0,0685	0,0580
11,42	0,0475	0,0629
15,85	0,0337	0,0670
21,18	0,0219	0,0705
26,70	0,0139	0,0728
32,10	0,0079	0,0758

Eine chemische Veränderung des Platins ist unwahrscheinlich, da auch nach einer Vorbehandlung desselben mit Peroxyd das Ansteigen das gleiche ist. Wahrscheinlich erklärt sich dies Verhalten daraus, daß eine Adsorption des Peroxyds statthat; die Konzentration in der Nähe der Grenzfläche sinkt nicht so stark wie die in der Lösung, und die Geschwindigkeit der Diffusion ist größer, als aus letzterer zu schließen wäre (das c_z in der Gleichung $k = \frac{1}{z} \ln \frac{c_0}{c_z}$ ist größer als vorausgesetzt wird).

Die Abhängigkeit von dem Gehalt an disperser Phase ist auch bei der „mikroheterogenen" Katalyse des Platinsols anders als bei der makroheterogenen. Die Geschwindigkeit nimmt nicht einfach proportional der wirksamen Oberfläche, also der „Platinkonzentration", zu, sondern merklich schneller. Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die Zunahme des Platingehalts (Pt) nicht nur eine Vergrößerung der Grenzfläche bedingt, sondern auch die Rührung erhöht; es ist sowohl die Brownsche Bewegung in der Volumeinheit lebhafter wie auch die durch die entwickelten Sauerstoffblasen hervorgerufene Rührung. Nimmt man an, daß die Reaktionsgeschwindigkeit wieder einer gebrochenen Potenz der Rührgeschwindigkeit (siehe S. 381) und diese in erster Annäherung dem Platingehalt proportional ist, so würde sowohl der Oberflächenvergrößerung wie der vermehrten Rührung Rechnung getragen, wenn man die Geschwindigkeitskonstante

$$k = K\,(Pt) \cdot (Pt)^{\frac{1}{n}} = K\,Pt^{1+\frac{1}{n}}$$

setzte.

In der Tat konnten Bredig und Müller von Berneck die Abhängigkeit vom Platingehalt durch eine solche Gleichung ausdrücken, ja der Wert für das $\frac{1}{n}$ lag in einigen Fällen gar nicht

Digitized by Google

so weit vom $^2/_3$ der makroheterogenen Katalyse entfernt, wie die nachfolgende Tabelle zeigt:

Tabelle 93.

$$K = 117\,900; \quad \frac{1}{n} = 0{,}59.$$

(Pt) Milliatom i. L.	k (beob.)	k (berechn.)
0,026	0,014	0,014
0,053	0,044	0,043
0,105	0,127	0,129

Sehr auffallend ist der Unterschied der makroheterogenen von der mikroheterogenen Katalyse des H_2O_2 in alkalischer Lösung. Bei der ersteren ist, wie erwähnt, nichts Wesentliches geändert, sie verläuft nach der ersten Ordnung usw.; beim Platinsol dagegen ist die Reaktion in verdünnter alkalischer Lösung sehr beschleunigt, und zwar existiert ein Maximum der Wirkung bei kleinen Konzentrationen (etwa 0,03 norm.); bei grösseren verläuft der Vorgang noch langsamer als in neutraler Lösung. In der Tab. 94 sind die für die Umsetzung von 50% nötigen Zeiten neben den NaOH-Konzentrationen angegeben, graphisch stellt Fig. 60 die gleiche Beziehung dar.

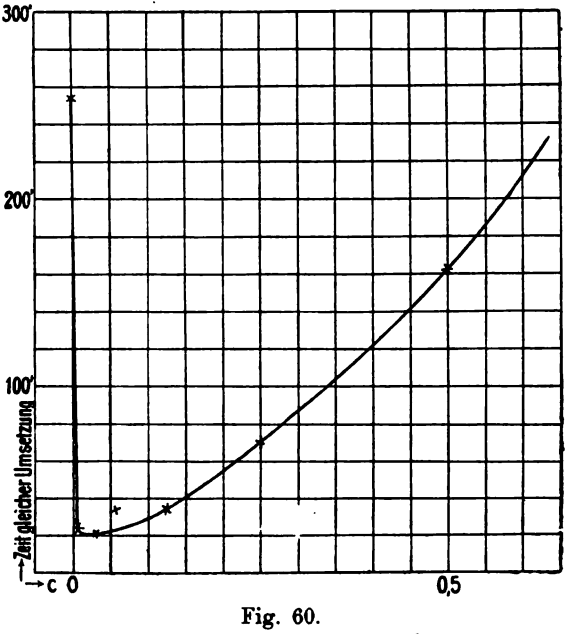


Fig. 60.

Tabelle 94.

NaOH-Konzentration	$\frac{1}{\infty}$	$\frac{1}{512}$	$\frac{1}{256}$	$\frac{1}{128}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1 norm.
Zeit in Minuten für 50% Umsetzung	255	34	28	24	25	22	34	34	70	162	520

Ferner erwies sich die Gleichung erster Ordnung nicht als gültig; bei kleinen NaOH-Konzentrationen war die Geschwindigkeit

Digitized by Google

praktisch unabhängig von der H_2O_2-Konzentration (die Reaktion also nullter Ordnung, siehe Tabelle 95), bei größeren lag sie etwa zwischen nullter und erster Ordnung, der Verlauf war aber ziemlich unregelmäßig.

Tabelle 95.

0,0033 Milliatom Pt i. L.

z in Minuten	Titer der H_2O_2-Lösung in ccm MnO_4K	$k = \frac{dc}{dz}$
0	23,9	—
6	21,15	0,47
15	16,9	0,47
25	11,9	0,48
40	5,7	0,47

Der Umstand, daß bei der makroheterogenen Katalyse diese Eigentümlichkeiten nicht auftreten, ist Beweis genug, daß nicht die salzartige Bindung des H_2O_2 durch Lauge die Schuld an ihnen trägt, sondern vielmehr die Beeinflussung des Platinsols maßgebend ist. Das Hydroxylion hat ja eine ausgesprochen suspendierende Wirkung, zerteilt Submikronen in Amikronen (siehe S. 360), und die Abhängigkeit der Beständigkeit der Suspensionen und Sole von der OH'-Konzentration weist gerade in derselben Gegend ein Maximum auf (siehe Tabelle 88, S. 368) die hier beim Platinsol die maximalste Beschleunigung bedingt. Man wird daher mit der Annahme kaum fehlgehen, daß die Vergrößerung der Oberfläche (vielleicht auch ihres aktiven Teils) und die Erhöhung der Lebhaftigkeit der Brownschen Bewegung die Ursachen dieser eigentümlichen Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2 von der NaOH-Konzentration sind.

Auch der zeitliche Verlauf der Reaktion läßt sich ungezwungen erklären. Bei den kleinen NaOH-Konzentrationen ist die Bindung durch überschüssiges H_2O_2 (dies war 0,3 — 0,5 mol.) sehr merklich (Calvert[1]) fand, daß in einer Lösung, die $^1/_{80}$ norm. bezüglich des NaOH, $^1/_{40}$ mol. bezüglich der H_2O_2 war, der Gehalt an freier NaOH von 100 auf 25 % herabgesetzt war). Verschwindet das H_2O_2 durch den Zerfall, so wird entsprechend NaOH frei; war also die OH'-Konzentration durch das H_2O_2 unter diejenige gedrückt worden, die die maximale Reaktionsgeschwindigkeit bedingt, so steigt sie jetzt während des Zerfalls dieser entgegen und beschleunigt

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 38, 527 (1901).

Digitized by Google

die Zersetzung. Ist diese Beschleunigung gerade so groß wie die durch die Konzentrationsabnahme des H_2O_2 bedingte Verringerung der umgesetzten Menge, so wird die Zerfallsgeschwindigkeit offenbar unabhängig von der Konzentration sein. Daß dies nur ein glückliches Kompromiß sein kann, ist klar. Die Umkehrbarkeit des Zusammenballens und Aufteilens der Platinteilchen, die bei diesen Überlegungen immer vorausgesetzt wird, scheint in diesen Konzentrationsgebieten tatsächlich vorzuliegen (siehe S. 346).

Der fällende Einfluß der Elektrolyte auf kolloide Lösungen spiegelt sich nur unvollkommen in ihrer Beeinflussung der Katalyse des H_2O_2 durch Platinsol wieder. Die Gehalte an Pt, die man noch verwenden kann, ohne daß der H_2O_2-Zerfall zu rasch verläuft sind viel kleiner als die der Sole, deren Flockung man untersuchen kann (ca. 0,05 Milliatom i. L. im Maximum gegen etwa 1 Milliatom i. L.). Die Abhängigkeit der Fällungswerte von dem Gehalt an disperser Phase ist sehr wenig bekannt (siehe S. 362), und bei so verdünnten Solen dürfte die Flockung nach den auf S. 346 u. folg. entwickelten Anschauungen zunehmend unregelmäßiger werden: die Bedingungen für das Durchbrechen letzter Flüssigkeitshäutchen werden immer ungünstiger, da die Teilchen viel weiter von einander getrennt sind.

Immerhin geht aus den Versuchen von Bredig und Müller von Berneck hervor, daß Salze (leider sind keine mit mehrwertigem Kation darunter) und Säuren die Zerfallsgeschwindigkeit herabsetzen, und zwar letztere mehr als erstere. Auch Alkali über seinem Schwellenwert äußert nach längerer Einwirkung auf das Pt-Sol seinen flockenden Einfluß. Sind mehrere Salze in der Lösung, so werden die Verhältnisse recht verwickelt; Sulfate scheinen unter Umständen beschleunigend zu wirken (vielleicht Zusammenhang mit den großen Fällungswerten derselben bei negativen Solen, siehe Tabelle 81, S. 351). Jedenfalls reicht das vorliegende Versuchsmaterial nicht aus, um alle Beobachtungen zu deuten.

Mehr läßt sich über eine Reihe anderer Stoffe sagen, der sogenannten „Gifte", die schon in sehr kleinen Konzentrationen die Katalyse des Platins unter Umständen völlig aufheben; sie wurden vor allem von Bredig und Ikeda eingehend untersucht. Es gehören zu ihnen Blausäure, Jodcyan, Jod, Quecksilberchlorid u. a. m. Obwohl es sich um äußerst komplizierte Erscheinungen handelt und im Grunde jede Vergiftung durch einen dieser Stoffe ein individuelles Gepräge trägt (das Gift reagiert mit dem Platin oder dem H_2O_2), so sind gewisse gemeinsame Eigentümlichkeiten unverkennbar. Zunächst bleibt ziemlich weitgehend der Verlauf des Zerfalls erster Ordnung.

Digitized by Google

Als Maß für die Vergiftung benutzten Bredig und Ikeda die relative Verlängerung der Zeit, in der die Hälfte des H_2O_2 zerfallen ist; ist also $Z_{c^1/_2}$ diese Zeit für die vergiftete Lösung, $Z_{o^1/_2}$ die für die unvergiftete, so ist $\gamma = \frac{Z_{c^1/_2} - Z_{o^1/_2}}{Z_{o^1/_2}}$ die Stärke der Vergiftung. Die genannten Forscher fanden, daß sie der Formel

$$\gamma = a \cdot c^b$$

gehorcht, in der die Konstante a bei verschiedenen Giften sehr verschiedene Werte hat, während das b zwischen 0,5—1,2 schwankt. Wie weit die Formel gilt, lehrt folgende Tabelle für eine Jodvergiftung:

Tabelle 96.

$(Pt) = 0{,}0163$; $a = 15\,200$; $b = 0{,}611$.

c	$Z_{^1/_2}$ in Minuten (beob.)	$Z_{^1/_2}$ (berechn.)
0	7,7	—
$1 \cdot 10^{-7}$	13,9	13,9
$2 \cdot 10^{-7}$	19,8	17,2
$4 \cdot 10^{-7}$	21,6	22,2
$10 \cdot 10^{-7}$	33,8	33,0
$20 \cdot 10^{-7}$	48,4	46,3
$40 \cdot 10^{-7}$	65,7	66,7

Die Formel ist unverkennbar eine Adsorptionsisotherme, wenn man annimmt, daß die Vergiftung γ um so größer ist, je größer die adsorbierte Menge ist. Daß der Exponent so ausgesprochen höhere Werte hat als es sonst der Fall ist (siehe S. 150—151), dürfte sich daraus erklären, daß das c der Gleichung ja nicht die Gleichgewichtskonzentration, sondern die Gesamtkonzentration ist: die Abszissen in dem logarithmischen Diagramm (Fig. 26b, S. 147) wären also zu groß; ordnet man aber den gleichen Ordinaten mit sinkender Konzentration zunehmend zu große Abscissen zu, so wird die $\lg \frac{x}{m}$ - $\lg c$ - Gerade zu steil, der Exponent also zu groß.

Es ist damit noch nicht gesagt, daß bloß die Bildung einer Adsorptionsschicht die Ursache ist, weshalb das Peroxyd langsamer zum Platin gelangt (wie bei der Reaktion $2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$ S. 120). vielmehr ist es wahrscheinlich, daß eine sekundäre chemische Wechselwirkung zwischen dem adsorbierten Stoff und der aktiven Substanz des Platins die Vergiftung bedingt: es sind nämlich weniger auffallend stark adsorbierbare Stoffe, die vergiften — wenn auch eine Anzahl derselben, Jod, Anilin u. a., darunter sind — als

Digitized by Google

besonders reduzierende Stoffe. Dies ändert aber nichts an der Tatsache, daß die Verteilung zwischen Grenzfläche und Lösung der Adsorptionsisotherme folgt.

Sehr eigentümlich ist die Tatsache, daß viele Gifte (Blausäure, Kohlenoxyd u. a.) im Laufe der Einwirkung des Peroxyds ihre Wirkung völlig verlieren, wobei das Platin nicht nur seine ursprüngliche, sondern oft noch eine größere Aktivität wiedergewinnt. Dies lehrt unzweideutig, daß nicht die ganze Oberfläche des Platins wirksam ist, und macht es ferner wahrscheinlich, daß das Peroxyd beim Zerfall in eine chemische Wechselwirkung mit dem Platin (bezw. Platinoxyd oder dergl.) tritt[1]).

Der Temperaturkoeffizient der „mikroheterogenen" Katalyse unterscheidet sich sehr charakteristisch von dem der „makroheterogenen"; letzterer betrug etwa 1,28 für 10°, entsprach also ganz der Diffusion. Bei der Katalyse durch Platinsol war er dagegen 1,7 für 10°. Offenbar steigt nicht bloß die Diffusionsgeschwindigkeit, sondern auch durch die stärkere Brownsche Bewegung die Rührung. (Bredig und Teletow.)

Ganz ähnlich steht es mit dem Einfluß der Zähigkeit des Mediums. Bei dem makroheterogenen System nimmt die Geschwindigkeit deshalb ab, weil der Diffusionskoeffizient der Zähigkeit umgekehrt proportional ist; bei dem Platinsol ist außerdem die Amplitude der Brownschen Bewegung der Zähigkeit umgekehrt proportional (siehe S. 327), die Rührung nimmt gleichfalls stark ab, und die Abnahme der Geschwindigkeit ist entsprechend größer. So fanden Bredig und Teletow im makroheterogenen System bei 5 % Zuckerzusatz einen Rückgang der Geschwindigkeitskonstanten von 33 %, im mikroheterogenen dagegen eine von 53 %.

Sehr überraschend erscheint zunächst die ungeheuer kleine Platinmenge, die noch wirksam ist, nämlich 1 Grammatom Pt in 70 Millionen Litern. Die Feinheit der Verteilung macht dies aber verständlich; denn schätzt man den Durchmesser der Teilchen auf 100 $\mu\mu$, so ergibt die in einem Liter enthaltene Menge eine Fläche von etwa 0,1 qcm.

Die Katalysen des H_2O_2 durch Sole des Goldes (Bredig und Reinders), des Silbers (Mc Intosh; sowohl das nach dem Bredigschen Verfahren hergestellte, wie das Carey Leasche wurden verwandt), des Palladiums (Bredig und Fortner) er-

[1]) Ameisensäure und Hydrazin erhöhen gleichfalls sehr merklich die Aktivität des Platins.

Digitized by Google

gaben im wesentlichen ein ähnliches Bild der Erscheinung (auch hier Störung der ersten Ordnung durch OH'-Konzentration, Maximum der OH'-Wirkung, stärker als proportionales Ansteigen der Zerfallskonstante mit dem Metallgehalt, Vergiftung).

Die Tatsachen ordnen sich also der hier entwickelten Anschauung, die der Bredigs u. a. entspricht, befriedigend unter. Der zeitliche Ablauf der Katalyse des H_2O_2 durch Sole ist danach wesentlich durch die mehr physikalischen Einflüsse (Diffusion, Adsorption, Rührung durch Brownsche Bewegung u. a. m.) bedingt, während der Zerfall des H_2O_2 selbst durch einen schnell erfolgenden, chemischen Vorgang an der Platinoberfläche hervorgerufen ist. Dieser dürfte wahrscheinlich in einer Zwischenreaktion mit lockeren Metalloxyden bestehen. Es spricht dafür (wenn die Betrachtung allein auf das Platin beschränkt wird) das Verhalten von Platinelektroden gegen H_2O_2 nach Haber und Grünberg[1]), die Beobachtungen L. Wöhlers[2]) über die Oxydierbarkeit fein verteilten Platins und die Angaben L. Liebermanns[3]), daß nur Platinsole, die Jod aus Jodkalilösung ausscheiden, auf H_2O_2 stark einwirken; nimmt man dem Platinsol durch Kochen und Erkaltenlassen im H_2-Strom seine Fähigkeit, Jod auszuscheiden, so verliert es auch seine H_2O_2-zersetzende Fähigkeit; in Berührung mit Sauerstoff gewinnt es beide wieder.

Das individuelle Verhalten der verschiedenen Sole.

Es ist in den vorangehenden Abschnitten nach Möglichkeit das Gemeinsame der verschiedenen Sole herausgeschält worden. Man muß aber doch stets bedenken, daß jedes Sol gegebener Art, ja daß jedes einzelne Sol ein sehr kompliziertes System ist und individuelle Eigenschaften hat. Dies liegt einfach daran, daß die Grenzfläche eine entscheidende Rolle spielt, und daß bei ihr schon sehr kleine Stoffmengen große Unterschiede bedingen können; es sei nur an die Angaben Rayleighs (S. 280) erinnert, wonach eine Schicht Öl von 1 $\mu\mu$ Dicke sich auf Wasser bereits bemerkbar macht. Jede kleine Änderung in der Herstellungsmethode, Aufbewahrung usw. kann die Eigenschaften eines Sols deutlich verschieben.

Ebenso leicht verständlich ist es, daß solche Systeme, wie es die Sole sind, im Laufe der Zeit zu Änderungen neigen. Die Herstellungsart beruht ja in den meisten Fällen darauf, daß man

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **18**, 40 (1898).
[2]) Berl. Ber. **36**, 3475 (1903).
[3]) Pflüg. Arch. **104**, 118 (1904).

Digitized by Google

ein ziemlich labiles System abschreckt; wie es dann meist der Fall ist, durchläuft dies System eine Reihe sehr labiler Zustände, bis es schließlich einen verhältnismäßig stabilen erreicht. So muß man sich vorstellen, daß die Formart der frischabgeschiedenen Metalle und Sulfide z. B. anfänglich mancherlei Änderungen der Eigenschaften durchläuft, ändert sie sich ja noch beträchtlich bezüglich ihrer Löslichkeit usw., nachdem die disperse Phase ausgefällt worden ist (siehe S. 527); mit diesen Änderungen der Formart sind aber Änderungen der Grenzflächenspannung, damit der Adsorption usw. verknüpft. Dies alles macht das „Altern" der Sole aus, das man oft genug erwähnt findet.

Noch viel größer sind natürlich die Unterschiede, die zwischen Solen verschiedener Art bestehen. So stellen z. B. die nach Bredig hergestellten Metallsole und einige Sulfidsole den Typus der Suspensionskolloide dar: sie sind nicht zäh, gelatinieren nicht, und kleine Salzzusätze genügen zum Flocken; die Wirkung der Elektrolyte ist bei diesen Solen, wie es S. 350 u. folg. geschildert wurde, vor allem mit den elektrokinetischen Eigenschaften der Ionen verknüpft. Kennzeichnend ist auch, daß Temperatur- und Volumänderungen bei der Fällung praktisch null sind (siehe S. 364). Die Analogie mit dem Verhalten grober Suspensionen geht sehr weit; es gab ja As_2S_3-sole, von denen manche wesentlich nur Amikronen, die anderen Mikronen enthielten (siehe S. 332), die sich aber in ihrem Verhalten gegen Elektrolyte z. B. nicht wesentlich unterschieden.

Bei den Solen der Hydroxyde gibt es welche, die sich auffallend den Emulsionskolloiden nähern. Die bisher erwähnten Sole des Eisen- und Aluminiumhydroxyds wurden in der Weise erhalten, daß Lösungen eines geeigneten Metallsalzes (Chlorid, Nitrat) mit einem Alkali versetzt und dialysiert wurden; sie enthielten stets adsorbierte Reste des Metallsalzes. Diese Sole unterscheiden sich schon dadurch von den Metall- und Sulfidsolen, daß sie, selbst wenn konzentriert, recht durchsichtig sind, daß die disperse Phase sich leicht gelatinös, also stark wasserhaltig, abscheidet; bei einem $Fe(OH)_3$-sol wurden ja auch beim Fällen Volumänderungen bemerkt (siehe S. 364). Es spricht dies alles dafür, daß die disperse Phase viel Wasser enthält und vielleicht als flüssige, stark hydroxydhaltige Lösung neben dem hydroxydarmen Dispersionsmittel vorhanden ist. Dies sind aber alles Eigentümlichkeiten, die den Emulsionskolloiden angehören (siehe S. 396).

Man kennt auch Hydroxydsole, die durchaus als Suspensionskolloide anzusprechen sind, und ganz den Metall- und Sulfidsolen

Digitized by Google

gleichen. Szilard[1]) bereitete Zirkon- und Thorhydroxydsole folgendermaßen: eine verdünnte Lösung eines Zirkon- bezw. Thorsalzes wurde mit einer verdünnten Ammoniaklösung im Überschuß gefällt. Die gefällten Flocken wurden nun tagelang unter starkem Schütteln gewaschen; sie setzten sich immer langsamer und langsamer ab, man mußte schließlich zentrifugieren, um das Waschwasser entfernen zu können. Man vermochte es so weit zu bringen, daß letzteres mit Nesslerschem Reagens keine Reaktion mehr gab. Die Sole[2]), die man dann vor sich hat, sind milchig trüb und werden viel leichter als die auf dem gewöhnlichen Wege gewonnenen Sole, d. h. solche, die Zirkon- oder Thorsalz im Überschuß enthalten, durch Elektrolyte gefällt. Aller Voraussicht nach würden sie sich auch bezüglich ihrer Zähigkeit, bezüglich der Volumänderung beim Fällen usw. von ihnen unterscheiden.

Auch die kolloiden Silberlösungen nach Carey Lea zeigen Eigenschaften, die von denen der typischen Suspensionskolloide abweichen; so will Prange[3]) eine merkliche Wärmebindung beim Fällen durch Elektrolyte gefunden haben.

Es ist unter diesen Umständen kaum nötig zu betonen, daß das, was als Suspensionskolloide bezeichnet wurde, ein Grenzbegriff ist, dem viele Sole durchaus entsprechen, daß man aber nicht etwa scharf Suspensionskolloide von Emulsionskolloiden trennen kann; es sind vielmehr zahlreiche Übergänge in den Eigenschaften vorhanden.

2. Die Emulsionskolloide.

Allgemeines über Emulsionskolloide.

Die Emulsionskolloide sind früher einfach in folgender Weise definiert worden: es sind disperse Systeme mit flüssigem Dispersionsmittel und flüssiger (oder fester?) disperser Phase, deren Teilchen Submikronen oder Amikronen sind, und die in ihren Eigenschaften den wahren Lösungen nahe stehen. Wie bei den Suspensionskolloiden die Frage nach dem stetigen Übergange zu den groben Suspensionen durchaus bejaht werden mußte, so ist auch bezüglich der Emulsionskolloide zuzugestehen, daß eine scharfe Grenze zwischen ihnen

[1]) Journ. d. chim. phys. **5**, 488 (1907).

[2]) Die Annahme Szilards, daß diese Sole elektrolytfrei wird, dürfte nicht Stich halten; voraussichtlich erhält man wieder eine Reaktion auf Ammoniak, wenn man das Sol mit einem Elektrolyten fällt, d. h. den aktiven Elektrolytrest durch Adsorption eines im Überschuß vorhandenen Stoffes verdrängt (siehe S. 357).

[3]) Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas **9**, 128 (1890).

Digitized by Google

und den wahren Lösungen nicht besteht. Und zwar sind zweierlei Wege zu unterscheiden, auf denen eine wahre Lösung stetig in eine kolloide übergehen kann: einmal sind es die Stoffe mit großem Molargewicht, deren Lösungen mit steigendem Molargewicht mehr und mehr kolloide Eigenschaften annehmen; dann bestehen noch sehr viele Fälle, in denen die verdünnte Lösung eines (meist hochmolekularen) Stoffes noch ganz homogen erscheint, während mit wachsender Konzentration die kolloiden Eigenschaften hervortreten.

Von Spring[1]) und Lobry de Bruyn[2]) stammen die Untersuchungen, die das Recht zu diesen Behauptungen geben. Spring zeigte, daß die Flüssigkeiten unter den gewöhnlichen Umständen, wenn man sie mit einem genügend kräftigen Lichtkegel durchleuchtet, stets das Tyndallsche Phänomen erkennen lassen, also nicht optisch leer sind. Es rührt dies von Staubteilchen (und Gasbläschen) her, von denen alle Räume erfüllt sind. Nur mit einer einzigen Methode gelang es ihm, Wasser optisch leer zu erhalten: er gab die Flüssigkeit in ein Gefäß, das gut verschlossen werden konnte, erzeugte in ihr einen amorphen Niederschlag eines Hydroxyds oder Karbonats (Zink-, Eisenhydroxyd u. a., Kieselsäure usw.), schüttelte mehrfach kräftig durch und ließ ruhig absitzen. Wasser ließ, so behandelt, auch bei der stärksten Beleuchtung keine Lichtbahn erkennen, und ebenso verhielten sich verdünnte wie konzentrierte Lösungen der Chloride, Bromide, Chlorate, Nitrate des Natriums, Kaliums, Ammoniums, Kalziums, Baryums, ferner (nach Lobry de Bruyn und Wolff)[2]) Lösungen von Harnstoff, Azetamid, Methyl- und Äthylalkohol. Dagegen konnten die genannten Forscher Lösungen von Rohrzucker und Raffinose (in Konzentrationen zwischen 5 und 25 %) in keiner Weise optisch leer erhalten. Dies sind aber Stoffe, die sich trotz ihres hohen Molargewichts (342 bezw. 504) bezüglich der Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung durchaus normal verhalten, kristallisieren, den zu erwartenden Diffusionskoeffizienten geben (gemäß der Regel: [Molargewicht]$^{\frac{1}{3}}$ × Diffusionskoeffizient = Konstanten, siehe Thovert)[3]), usw. Lobry de Bruyn und Wolff schließen daraus, daß hier schon der Fall vorliegt, bei dem eine Lösung zwar noch völlig den gewöhnlichen Gesetzen gehorchen kann, obwohl der gelöste Stoff wegen der Größe seiner Molekeln eine optische Inhomogenität bedingt.

[1]) Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas **18**, 153, 231 (1899).
[2]) Rec. d. trav. chim d. Pays-Bas **23**, 155 (1904).
[3]) C. R. **135**, 579 (1902).

Digitized by Google

Dies will nun wenig besagen, wenn man bedenkt, daß nach der Theorie der Brownschen Bewegung (siehe S. 332) die Teilchen einer groben Suspension so diffundieren, als wären sie die Moleküle eines Gases. Wichtiger ist: hier handelt es sich um Lösungen in dem Sinne, daß Lösungsmittel und gelöster Stoff in enge Wechselwirkung treten, und beider Eigenschaften nach dem Lösen tiefgreifend geändert sind.

Es ist natürlich nicht gesagt, daß es sich notwendig um Moleküle des Zuckers handelt. Die optische Inhomogenität kann daher rühren, daß sich durch eine chemische Reaktion mit dem Medium etwas von einer zweiten unlöslichen Phase ausscheidet. So fand Spring, daß die Lösungen der Schwermetallsalze stets trüber sind als das Lösungsmittel (hier muß man sich mit Vergleichsversuchen begnügen, da die obige Klärmethode offenbar unanwendbar ist), und zwar rührt dies daher, daß sich etwas Metallhydroxyd in feinverteilter Form abgeschieden hat; durch Säuren läßt sich die Flüssigkeit wieder klären.

Nun lassen sich solche Reaktionen bei den genannten Zuckern kaum voraussehen; immerhin wäre es erwünscht, wenn ähnliche Versuche unter möglichst verschiedenen Bedingungen ausgeführt würden. Lobry de Bruyn und Wolff stellten übrigens auch Versuche mit organischen Lösungsmitteln (Chloroform, Methylalkohol, Äthylazetat) an; da auch hier die Springsche Methode versagte, begnügten sie sich damit, das Tyndallsche Phänomen in der Lösung mit dem im reinen Lösungsmittel zu vergleichen; es war in der Tat bei den Benzoylestern des Mannits, der Raffinose und einigen anderen hochmolekularen Stoffen auffallend stärker als im reinen Medium.

Es könnte unter diesen Umständen fraglich erscheinen, wo die Grenze zwischen wahren und kolloiden Lösungen überhaupt zu ziehen ist. Nun kommen aber bei den kolloiden Lösungen, die als Typen für die Emulsionskolloide betrachtet werden können, zu der optischen Inhomogenität so viel andere charakteristische Eigenschaften hinzu (sehr langsame Diffusion, amorphe Form der Abscheidung der einen Phase u. a. m.), daß sie sich scharf genug von den wahren Lösungen scheiden lassen. Allerdings bleibt es in einer ganzen Reihe von Fällen (z. B. Seifen- und Farbstofflösungen) zweifelhaft, ob man sie schon zu der einen oder anderen Klasse zählen soll; hier wird man zweckmäßig von Semikolloiden sprechen, und prüfen, wie weit die kolloiden Eigenschaften überhaupt hervortreten.

Digitized by Google

Auch Suspensionskolloide und Emulsionskolloide gehen ganz stetig ineinander über, worauf schon (S. 389) gelegentlich des Verhaltens der Hydroxydsole hingewiesen wurde. Die Emulsionskolloide sind, verglichen mit den Suspensionskolloiden, viel verwickeltere Systeme, in denen, wie bei den wahren Lösungen, auch die chemische Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und „gelöstem Stoff" stark hervortritt. Es ist deshalb noch schwerer wie dort, das Allgemeine im Verhalten der Sole herauszuschälen, da das Verhalten der einzelnen sehr individuell ist; immerhin dürfen Sole des Eiweiß, der Gelatine, der Stärke, von anorganischen etwa das der Kieselsäure, als typisch gelten.

Auch jetzt soll wie früher Wasser als Dispersionsmittel gemeint sein, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist.

Die allgemeinen Eigenschaften der Emulsionskolloide.

Der Unterschied zwischen Emulsions- und Suspensionskolloiden tritt besonders deutlich bei den allgemeinen Eigenschaften hervor. Es läßt sich hier nicht sagen, daß die Eigentümlichkeiten des Dispersionsmittels nur unwesentlich geändert sind, vielmehr sind Dichte, Oberflächenspannung u. a. ausgesprochen verschieden von denen des reinen Dispersionsmittels.

Über die Dichte[1]) ist wenig von Belang zu sagen. Da die Dichte der dispersen Phase meist etwas größer als die des Dispersionsmittels ist, so ist auch die des dispersen Systems größer. Es liegen nicht genug vergleichende Versuche vor über die Dichte des Sols und die des kolloid gelösten Stoffes vor der Verteilung, daß man zu schließen vermöchte, wie weit eine Volumänderung statthat, und welchen Sinn sie besitzt. Beobachtungen, die man beim Quellen und Fällen gewisser Emulsionskolloide gemacht hat (siehe S. 497), sprechen dafür, daß sich, im Gegensatz zu den Suspensionskolloiden, das Volum meist ändert.

Die Oberflächenspannung der Emulsionskolloide ist auch eine merklich andere als die des reinen Dispersionsmittels, und zwar wird die des Wassers durch die Gegenwart der kolloid gelösten Stoffe oft beträchtlich erniedrigt. Nach Quincke[2]) ist das σ einer 10 %igen Lösung von Gerbsäure um 29 %, einer 20 %igen von arabischem Gummi um 9 %, einer sehr verdünnten

[1]) Siehe u. a. Quincke, Drud. Ann. **9**, 800 (1902) (Kieselsäuresol) und Drud. Ann. **10**, 486 (1903) (Leimlösung), **10**, 509 (Tanninlösung). Ferner H. Garrett, Über die Viskosität und den Zusammenhang einiger Kolloidlösungen. Dissertation, Heidelberg 1903 (Gelatine- und Kieselsäuresol).

[2]) Wied. Ann. **35**, 582—583 (1888).

Digitized by Google

Lösung von Hausenblase um 18 %, von Gelatine um 12 %, von Agar-Agar um 5 % kleiner als die des reinen Wassers. Hühnereiweiß hat eine um 28 % geringere Oberflächenspannung. Das σ des Kieselsäuresols ist nicht wesentlich von dem des Wassers verschieden [1]), während das der kolloiden Lösung der Stärke und einiger Gummiarten etwas größer ist [2]).

Ebenso ist die Grenzflächenspannung Hühnereiweiß-Rapsöl, bezw. Hühnereiweiß-Mandelöl um 60, bezw. 70 % niedriger wie die zwischen den betreffenden Ölen und reinem Wasser (Quincke) [3]). Diese Herabsetzung der Oberflächenspannung führt zu einer sehr ausgesprochenen Verdichtung an den Grenzflächen und zu einer Reihe damit zusammenhängender Erscheinungen. Zum Teil sind sie schon früher gestreift worden, zusammenfassend soll es noch einmal an einer spätern Stelle (S. 442—444) geschehen.

Über die Grenzflächenspannung gegen feste Stoffe Eindeutiges zu sagen, ist zur Zeit recht schwer. In vielen Fällen gleicht das Emulsionskolloid so sehr einer richtigen Lösung, daß man eine regelmäßige Adsorption beobachtet, d. h. es gilt die Adsorptionsisotherme

$$\frac{x}{m} = \alpha \cdot c^{\frac{1}{n}};$$

so z. B. bei der Aufnahme von Tannin und Dextrin in Wasser durch gewachsene Tonerde [4]), von Molybdänblau durch Seide und Baumwolle [5]) u. a. m.

Aber im allgemeinen muß man damit rechnen, daß auch Wechselwirkungen anderer Art eintreten können, worauf Michaelis und Rona [6]) mit Recht hinweisen. Die festen Teilchen des Adsorbens beeinflussen die suspendierten Teilchen des Kolloides sicher in einer ähnlichen Weise, wie sich verschieden geladene Teilchen desselben Sols beeinflussen (siehe S. 347) und wie die Sole verschiedener Art aufeinander einwirken (siehe S. 444). Wie dort elektrische Faktoren zu berücksichtigen sind, so möchte es auch hier der Fall sein [7]).

---

[1]) Quincke, Drud. Ann. **9**, 800 (1902).

[2]) Zlobicki, loc. cit. S. 313.

[3]) Wied. Ann. **35**, 582—583 (1888).

[4]) Wislicenus, Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. **2**, Supplementsheft II, S. XI (1908).

[5]) Biltz, Berl. Ber. **38**, 2963 (1905).

[6]) Biochem. Zeitschr. **15**, 210 (1908).

[7]) Über die Adsorption von Emulsionskolloiden, speziell Eiweißsolen, siehe Dauwe, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**, 426 (1905); dort auch ältere Literatur; ferner Landsteiner und Uhlitz, Zentralbl. f. Bakteriol. **40**, 265 (1905).

Digitized by Google

Die Kompressibilität von Emulsionskolloiden ist in größern Bereichen nicht gemessen worden; einige Versuche an nicht gerade gut definierten Solen liegen von de Metz [1]) vor.

Nach Garrett [2]) ist der Absorptionskoeffizient von Kieselsäuresolen für Luft ganz auffallend größer (bis zu 50 %) wie der von reinem Wasser, und die aufgenommene Menge steigt mit wachsendem Gehalt an Kieselsäure. Findlay [3]) fand, daß die Löslichkeit von CO_2 in Gelatinesolen merklich größer ist als in Wasser; in Dextrin- und Stärkesolen ist sie kleiner (hier macht sich vielleicht die oberflächenspannungerhöhende Wirkung von Stoffen mit vielen Hydroxylgruppen geltend [siehe S. 72 u. 394]) und in Kieselsäure- und Eiweißsolen praktisch gleich. Das Verhalten ist also ziemlich mannigfach und nicht zu deuten, ehe die Konzentrationsfunktion besser bekannt ist.

Die Zähigkeit von Emulsionskolloiden und verwandte Eigenschaften.

Sehr charakteristisch ist die Zähigkeit der Emulsionskolloide und eine Reihe anderer, mit ihr zusammenhängender Eigenschaften. Zunächst zeichnen sich die meisten Emulsionskolloide dadurch aus, daß sie zäher wie Wasser sind. In der nachfolgenden Tabelle finden sich eine Anzahl Messungen von Garrett [2]) zusammengestellt; die Methode war die von Grotrian, König u. a. ausgearbeitete, bei der die Zähigkeit η aus der Dämpfung einer in der Flüssigkeit schwingenden Scheibe abgeleitet wird. Die Versuche an Eiweiß wurden nach der bekannten Durchflußmethode durch ein Kapillarrohr ausgeführt.

Tabelle 97.

Stoff	Gehalt, Gramm i. L.	t°	η in abs. Einh.
Wasser	—	20°	0,012
Kieselsäuresol	8,12	20°	0,012
„	9,87	20°	0,016
„	19,56	20°	0,032
„	36,7	20°	0,165
Gelatine	10	20°	0,0205
„	20	21,5°	0,0369
Eiweiß [4])	15,61	17,5°	0,0115
	28,82	17,5°	0,0125

[1]) Wied. Ann. 41. 663 (1890).

[2]) Über die Viskosität und den Zusammenhang einiger Kolloidlösungen, Dissertation, Heidelberg 1903, S. 51.

[3]) Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. 3, 169 (1908).

[4]) Hühnereiweiß zerschnitten mit Wasser gemengt und filtriert.

Digitized by Google

Die hier angeführten Zähigkeiten sind nun keineswegs für die Sole eindeutig durch Temperatur und Druck bestimmt, wie dies für gewöhnliche Flüssigkeiten der Fall ist, sondern sie hängen von den verschiedensten andren Faktoren ab. So ist das η', das mit der Methode der schwingenden Scheibe erhalten wurde, beträchtlich größer als das η nach der Durchflußmethode (bei einem ganz verdünnten Kieselsäuresol — 8 g i. L. — bis zu 10 % Unterschied), während bei den einphasigen Flüssigkeiten beide Methoden zu den gleichen Werten führen. Bei Gelatine nimmt die Dämpfung mit der Zeit regelmäßig zu, ohne daß dies von einer Änderung im Zustand des Sols herrührt; denn nimmt man die Scheibe heraus, reinigt sie und läßt sie von neuem schwingen, so erhält man den gleichen Anfangswert des η mit dem gleichen, nachfolgenden Ansteigen. Die Amplitude der Schwingung macht viel aus; bei Gelatine ist bei kleinen Amplituden die Zähigkeit anscheinend größer als bei großen, bei Kieselsäure- und Eiweißsolen nimmt umgekehrt die Zähigkeit mit abnehmender Amplitude ab. Erschütterungen beeinflussen die Dämpfung bei Gelatine sehr stark u. a. m.

Es ist offenbar, daß nur die Zweiphasigkeit der Systeme diese eigentümlichen Verhältnisse erklären kann. Aber sie genügt noch nicht; denn wäre die disperse Phase fest, so wäre nicht einzusehn, warum z. B. die Amplitudengröße einen solchen Einfluß ausüben sollte. Mit gutem Grund entwickelt daher Garrett im Anschluß an Überlegungen Quinckes die Anschauung, daß es sich um ein System mit zwei flüssigen Phasen handele, von denen die eine eine konzentrierte, die andre eine verdünnte Lösung des kolloid gelösten Stoffes ist. Selbst wenn dann die Zähigkeiten dieser beiden Phasen für sich konstant bleiben, so treten hier die neuen Möglichkeiten hinzu, daß Tröpfchen der zäheren Phase an den festen Wänden haften, gedehnt, eventuell zerrissen werden, lauter Faktoren, die die Bewegung der schwingenden Scheibe in der beobachteten Weise beeinflussen könnten. Es würde zu weit führen, wollte man alle Anomalien der Sole auf diesem Wege deuten, wie es Garrett versucht hat. Wichtig ist nur der Hinweis, daß sich die Zähigkeit vieler Emulsionskolloide abnorm verhält, und dies sich erklären läßt, wenn man ein disperses System mit zwei flüssigen Phasen annimmt.

Schon früher (S. 389) wurde erwähnt, daß sich die Hydroxydsole in vieler Hinsicht an die Emulsionskolloide anschließen: ein Eisenhydroxydsol zeigt gleichfalls nach den Versuchen von Du

Digitized by Google

Pré Denning[1]), die allerdings an einem ziemlich konzentrierten Sol ausgeführt wurden, derartige Zähigkeitsanomalien. Andere Hydroxydsole dürften sich ähnlich verhalten[2]).

Mit diesen Eigentümlichkeiten hängt nun eng eine andre Eigenschaft zusammen, die an einer Reihe von Emulsionskolloiden beobachtet worden ist: unter ihnen befinden sich eine Anzahl Flüssigkeiten, die Doppelbrechung bei mechanischer Deformation erkennen lassen. Kundt[3]) war der erste, der eingehender den Gedanken verfolgte, daß, wie z. B. eine zähe „Flüssigkeit" wie

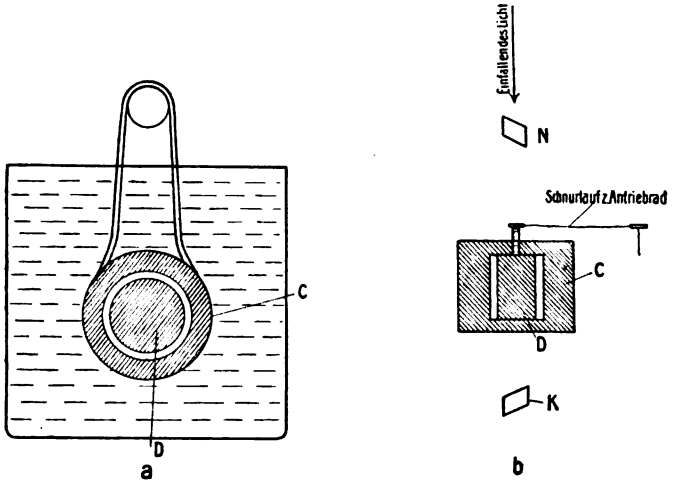


Fig. 61.

Glas durch Druck doppelbrechend wird, auch die Teilchen einer zähen Flüssigkeit im gewöhnlichen Sinne einer mechanischen Verschiebung nicht notwendig so rasch zu folgen brauchen, daß man nicht mit geeigneten Mitteln an der Doppelbrechung innere Spannungen zu ermitteln vermöchte. Die Versuchsanordnung läßt sich aus Fig. 61 ersehen[4]) (a Längsschnitt, b Querschnitt); C ist ein ruhender Hohlzylinder, in dem der massive Zylinder D rotiert; dessen Bewegung erzeugt die mechanische Deformation der im ringförmigen

[1]) Über die Viskosität und die magnetische Doppelbrechung des kolloidalen Eisenoxydhydrates, Dissertation, Heidelberg, 1904.

[2]) Die Zähigkeit einiger Emulsionskolloide wurde ferner noch von A. Müller [Berl. Ber. **37**, 11 (1903)] bestimmt.

[3]) Wied. Ann. **18**, 110 (1881).

[4]) Die spezielle Form der Fig. 61 entspricht der Angabe von Umlauf, Wied. Ann. **45**, 304 (1892).

Digitized by Google

Raum zwischen C und D befindlichen Flüssigkeit. Ein durch das Nikol N polarisierter Lichtstrahl durchsetzt sie und wird durch eine geeignete Anordnung (Babinetscher Kompensator K usw.) analysiert.

Kundt und später de Metz[1]), Almy[2]), Hill[3]) konnten bei zähen Flüssigkeiten wie Glyzerin, Zuckerlösungen keine Doppelbrechung finden. Wohl aber wurde eine Reihe Kolloidlösungen doppelbrechend: z. B. Sole von Tragant, Kirschgummi, Kollodium; Gelatinesole ließen noch in einer Konzentration von 0,1 g i. L. eine Doppelbrechung erkennen.

Es ist also nicht die Zähigkeit im gewöhnlichen Sinne, die diese Erscheinung bedingt (Glyzerin ist um einige hundert Male zäher als ein so verdünntes Gelatinesol) sondern jene Umstände, die die Anomalien in der Zähigkeit der Sole erzeugen. Es sind die elastischen Eigenschaften der dispersen Phase, auf die es ankommt. Man hat anzunehmen, daß die sehr zähflüssige disperse Phase durch die Rotation in einen Spannungszustand versetzt und dadurch doppelbrechend wird. Hiermit stimmt die Tatsache überein, daß die genannten Stoffe, kolloid gelöst, denselben Sinn bei der Doppelbrechung zeigen wie im amorphen Zustand; Sole von Tragant und Kirschgummi haben positive, solche von arabischem Gummi, Kollodium und Gelatine negative Doppelbrechung (Umlauf): der gleiche Unterschied im Sinne findet sich bei den amorph-festen Gallerten dieser Stoffe (v. Ebner[4]) und Ambronn[5]), siehe auch S. 484).

Wie sehr diese Doppelbrechung mit den Zähigkeitsanomalien zusammenhängt, dafür nur ein Beispiel: bei den Versuchen Garretts mit der schwingenden Scheibe war die Zähigkeit eines Gelatinesols bei großen Amplituden scheinbar kleiner als bei kleinen; Garrett erklärt dies in der Weise, daß die zähen Gelatinetröpfchen bei kleinen Amplituden gespannt werden und so die Zähigkeit vermehren, während sie bei großen zerreißen. Hill[6]) fand nun, daß in ganz ähnlicher Weise bei kleinen Rotationsgeschwindigkeiten die Doppelbrechung in Gelatinesolen zunächst mit steigender

---

[1]) Wied. Ann. **35**, 497 (1888).
[2]) Phil. Mag. (5) **44**, 499 (1897).
[3]) Phil. Mag. (5) **48**, 485 (1899); (6) **2**, 524 (1901).
[4]) Untersuch. über d. Urs. d. Anisotropie organ. Subst. Leipzig, 1882.
[5]) Wied. Ann. **38**, 159 (1889).
[6]) Phil. Mag. (5) **48**, 489 (1899).

Digitized by Google

Geschwindigkeit zunimmt; bei größeren wird schließlich eine elastische Grenze erreicht, die Doppelbrechung nimmt ab und wechselt schließlich das Zeichen.

Es ist nicht möglich, auf die Einzelheiten dieser Erscheinungen einzugehn; sie hängen in sehr verwickelter Weise von der Vorgeschichte des Sols und andren Versuchsbedingungen ab. Zu erwähnen ist vielleicht noch, daß die Doppelbrechung bei gleichmäßig behandelten Gelatinesolen proportional dem Gehalt zunimmt (Hill[1]) und ferner, daß sich nach den bisherigen Erfahrungen nicht behaupten läßt: alle Emulsionskolloide zeigten Doppelbrechung; Kundt konnte z. B. bei Albuminsolen keine deutliche beobachten.

Man kann das Vorhandensein innerer elastischer Spannungen bei Gelatinesolen vor allem auch unmittelbar dadurch erkennen, daß sie, wie schon die erwähnten Versuche Garretts (S. 396) lehren, Verschiebungselastizität zeigen. Sie läßt sich in ähnlicher Weise nachweisen, wie die Festigkeit der Oberflächenhäutchen (siehe S. 78). Es taucht ein Zylinder oder eine Kugel in das Sol ein und wird an einem Torsionsknopf um einen bestimmten Winkel gedreht; der Zylinder bezw. die Kugel folgt dieser Drehung nicht ganz, weil die gedehnten Anteile der dispersen Phase den ursprünglichen Zustand wiederherzustellen streben. Versuche dieser Art haben Schwedoff[2]), Colin[3]), Rankine[4]) und vor allem Rohloff und Shinjo[5]) ausgeführt.

Auf die elastischen Eigenschaften dieser Systeme soll jedoch erst später S. 476 u. folg. noch etwas näher eingegangen werden.

Wenn im Nachfolgenden, wie es mehrfach der Fall sein wird, von der Zähigkeit eines Emulsionskolloids schlechtweg die Rede ist, so ist die nach der Durchflußmethode gemessene gemeint.

Optische Eigenschaften der Emulsionskolloide; Größe und Formart der suspendierten Teilchen.

Optisch verhalten sich die Emulsionskolloide nicht wesentlich von den Suspensionskolloiden verschieden. Sie lassen meist das Tyndallsche Phänomen erkennen und erscheinen oft schon dem direkten Augenschein als trübe. Soweit es sich nicht um Farbstoff-

---

[1]) Phil. Mag. (5) **48**, 490 (1899).
[2]) Journ. d. Phys. (2) **8**, 341 (1889).
[3]) C. R. **116**, 1251 (1893).
[4]) Phil. Mag. (**6**) **11**, 447 (1906).
[5]) Phys. Zeitschr. **8**, 442 (1907).

Digitized by Google

lösungen handelt, ist das seitlich zerstreute Licht nach dem Rayleighschen Gesetze im auffallenden Lichte bläulich, wie man an Stärkelösungen oft zu beobachten Gelegenheit hat.

Das Verhalten dieser Kolloide unter dem Ultramikroskop ist von Zsigmondy[1]), Raehlmann[2]), Biltz[3]), Much, Römer, Siebert[4]) u. a. untersucht worden. Bei den Solen der Gelatine, des Eiweiß, der Stärke usw. sind im allgemeinen nur wenig gesonderte Teilchen zu erkennen, deren Brownsche Bewegung meist nicht so lebhaft ist, als es bei den Metallsolen der Fall ist. Man sieht vor allem einen Kegel diffusen Lichts: d. h. die Teilchen sind Amikronen, vorausgesetzt, daß sie voneinander getrennt sind.

Schon aus der Zähigkeit der Emulsionskolloide wurde gefolgert, daß die suspendierten Teilchen die Eigenschaften einer Flüssigkeit hätten. Es wird sich im Nachfolgenden noch weiter die Anschauung als zweckmäßig erweisen, die von van Bemmelen, Hardy, Quincke zuerst ausgesprochen wurde: man habe es bei den Emulsionskolloiden mit dem Gemisch zweier flüssiger Phasen zu tun, von denen das Dispersionsmittel wasserreich, die disperse Phase wasserarm ist.

Die Herstellung der Emulsionskolloide und die chemische Natur der dispersen Phase.

Während die Suspensionskolloide zum größten Teil Laboratoriumsprodukte sind, kommen die Emulsionskolloide vor allem natürlich vor: die meisten tierischen und pflanzlichen Säfte sind ja Eiweißlösungen. Und selbst wenn die Sole nicht in der Natur vorliegen, so sind sehr oft die Stoffe in amorph fester Form gegeben (wie Stärke, Glykogen u. a. m.), und es handelt sich nur darum, sie kolloid zu lösen. In welcher Weise dies geschehen kann, hängt sehr von der Vorgeschichte der betreffenden festen Substanz ab, worauf erst später (S. 473—474) eingegangen werden kann. Es gibt auch andere Fälle, in denen die disperse Phase durch chemische Wechselwirkung erzeugt und der Überschuß an Kristalloidstoffen durch Dialyse entfernt wird (z. B. das Kieselsäuresol).

Durch diese Herstellungsweise ist bedingt, daß die Emulsionskolloide nie völlig frei von Fremdstoffen sind. Bezüglich des letzten

[1]) Zur Erkenntnis d. Kolloide S. 151—152.

[2]) Pflüg. Arch. **112**, 128 (1906).

[3]) Biltz u. Gatin-Gružewska, C. R. **139**, 507 (1904); Pflüg. Arch. **105**, 115 (1904).

[4]) Zeitschr. f. diät. u. physik. Therap. 8, 19 u. 84 (1904).

Digitized by Google

Falls gilt das, was früher über die Suspensionskolloide gesagt wurde. Im ersten Fall rührt es daher, daß die natürlichen, amorphen Ausgangsprodukte nicht durch Kristallisation oder Destillation zu reinigen sind, und sie deshalb stets alle möglichen Fremdstoffe, Salze u. dergl. enthalten. Hier wie bei den Suspensionskolloiden ist daher eine Verteilung der Fremdstoffe zwischen den beiden Phasen anzunehmen, und zwar kann es sich, da man es ja mit zwei flüssigen Phasen zu tun hat, sowohl um eine Adsorption als um eine Verteilung nach der Löslichkeit handeln.

Die Untersuchung der Emulsionskolloide wird nun ferner dadurch sehr erschwert, daß die disperse Phase nicht zu ihrem größten Teil aus einem chemisch gut charakterisierten, nicht allzu reaktionsfähigen Stoffe besteht, wie es meist von den Suspensionskolloiden gilt. Viele der hier in Betracht kommenden Stoffe, Eiweiß, Gelatine u. a., sind nicht als chemische Individuen zu kennzeichnen sondern möglicherweise als Gemische. Sie sind außerdem sehr reaktionsfähig; vor allem liegt die Gefahr einer durch die verschiedensten Katalysatoren beeinflußten Hydrolyse nahe. Es ist daher nicht immer leicht, die physikalischen Veränderungen von den chemischen zu sondern.

Die Brownsche Bewegung und die osmotischen Erscheinungen bei Emulsionskolloiden.

Eingehendere Untersuchungen der Brownschen Bewegung bei Emulsionskolloiden liegen nicht vor; man sieht ja, wie erwähnt, im Ultramikroskop meist nur einen Kegel diffusen Lichts.

Dagegen zeigen viele (wohl alle) Emulsionskolloide eine so deutliche Diffusion, daß sie durchaus mit den gewöhnlichen Meßmethoden zu bestimmen ist. Schon Graham[1]) hatte derartige Versuche ausgeführt (er fand z. B. für Eiweiß einen Diffusionskoeffizienten $D = 0{,}073$ in $\frac{cm^2}{sec} \cdot 10^5$ bei 13°), ferner auch Arrhenius[2]) an einigen Toxinen (allerdings in Gelatinegallerten). Neuerdings hat Herzog[3]) nach der Methode, wie sie von Graham, Stefan und Kawalki[4]) ausgebildet wurde, die Diffusionskonstanten D einer Reihe Eiweißstoffe und Enzyme gemessen; die Ergebnisse finden sich in der nachfolgenden Tabelle. Zum Vergleich

[1]) Lieb. Ann. **121**, 13 (1862).
[2]) Immunochemie S. 17.
[3]) Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 533 (1907).
[4]) Wied. Ann. **59**, 637 (1896).

Digitized by Google

sind in derselben noch die D-Werte einiger organischer Stoffe von verschiedenem Molargewicht M (nach Thovert)[1]) angegeben und die Werte von $M \cdot D^2$, die ja in erster Annäherung konstant sind.

Tabelle 98.

Stoff	t	$D \cdot \frac{cm^2}{sec} \cdot 10^5$	$K = M \cdot D^2 \cdot 10^{10}$
Ovalbumin	7,75°	0,052	—
„	15,5°	0,063	—
Ovomuceïd	7,75°	0,039	—
Clupeïnsulfat	8,2°	0,067	—
Pepsin	12°	0,073	—
Lab	16°	0,071	—
Invertin	16,6°	0,041	—
Emulsin	15,3°	0,042	—
Harnstoff (M = 60)	18°	1,01	61
Glukose (M = 170)	„	0,57	55
Raffinose (M = 504)	„	0,355	63

Der Temperaturkoeffizient ergibt sich aus den angeführten Versuchen für Ovalbumin zu 0,028, was auch den an Kristalloiden gefundenen Werten entspricht.

Berechnet man aus K das Molargewicht für ein D = 0,05, so erhält man ca. 20 000. Eine Lösung, die 10 g des Kolloids im Liter enthält, hätte nach den Überlegungen auf S. 332 u. folg. einen osmotischen Druck von etwa 7 mm Quecksilber. Die Gefrierpunktserniedrigung in Wasser würde nur etwa 0,001° betragen. Man sieht hieraus, wie ein osmotischer Druck selbst von der vier bis fünffachen Größe sehr wohl vorhanden sein könnte, ohne daß Gefrierpunkt, Siedepunkt und Dampfspannung des Dispersionsmittels merklich geändert würden. Es ist dies, wie wohl bekannt, für die typischen Kolloide durchaus zutreffend; von besonders zuverlässigen Versuchen seien nur die von Bruni und Pappadà[2]) genannt, die bei sehr sorgfältig dialysierten Solen von Kieselsäure, Albumin und Gelatine keine Gefrierpunktserniedrigung noch Dampfdrucksverminderung nachweisen konnten.

Anderseits sind osmotische Drucke, die eine derartige Diffusion bedingen, in einem Osmometer durchaus meßbar; es würde sich ja unter zugänglichen Versuchsbedingungen — Solen von 10—20 g i. L. —

[1]) loc. cit. S. 391.

[2]) Rendic. R. Acc. dei Linc. (5), **9**, 354 (1900).

Digitized by Google

um osmotische Drucke bis zu 30 mm Quecksilber, also bis zu 40 cm Wasser handeln. Ein Osmometer läßt sich für Sole viel leichter herstellen als für Kristalloide, da ja die meisten Membrane für Kolloide undurchlässig sind. Schon Graham[1]) hat hierauf hingewiesen, und Pfeffer[2]) maß mit seinem Osmometer die Drucke von Gummi- und Leimlösungen. Dann haben u. a. Rodewald und Kattein[3]) mit einem Kollodium- und Pergamentosmometer derartige Versuche an Jodstärkelösungen ausgeführt; sie fanden bei Solen, die ca. 30 g i. L. enthielten, Steighöhen von etwa 20 cm Wasser, d. h. ein Molargewicht von ungefähr 40 000. Moore und Roaf[4]) und vor allem Lillie[5]) haben neuerdings eine größere Reihe von osmotischen Versuchen an Emulsionskolloiden angestellt, die durchaus mit den Versuchen von Herzog im Einklang stehen. Lillie verwandte zu seinen Experimenten einen Sack aus einer Kollodiumhaut, der mit dem Sol (Eiweiß- bezw. Gelatinelösung) gefüllt war, und in den das Steigrohr hineinragte. Der Sack tauchte in ein größeres, mit reinem Wasser gefülltes Gefäß. Alles war so angeordnet, daß der Sack zu Anfang des Versuchs bis zur Grenze der Dehnbarkeit gespannt war und eine kleine Flüssigkeitssäule trug. Es trat dann beim Eintauchen in das reine Wasser ein schnelles Ansteigen ein, das nach 18—24 Stunden sein Ende erreichte; die Höhe der Säule war noch mehrere Stunden lang unverändert. Bei einer Eieralbuminlösung von 12,5 g i. L. ergab sich bei Zimmertemperatur eine Steighöhe von 20 mm Quecksilber (Mittel aus 10 Versuchen, die zwischen 18 und 22,4 mm schwankten). Berechnet man die Steighöhe aus der Grahamschen Diffusionskonstanten für Albumin (S. 401), dessen Lösung der von Lillie benutzten am ehesten entsprechen dürfte, so ergibt sich eine solche von gleichfalls 20 mm Quecksilber. Ist die genaue Übereinstimmung auch zufällig, so spricht das Zusammenfallen der Größenordnung für die Realität der osmotischen Wirkung. Bei der Gelatine war die Steighöhe viel geringer; sie betrug für ein Sol von 12,5 g i. L. ca. 6 mm Quecksilber.

Man hat gegen die osmotischen Wirkungen der Emulsionskolloide oft eingewandt, daß diese vielleicht von den Kristalloidstoffen, speziell den Elektrolyten herrühren, von denen sich die

[1]) Siehe u. a. Lieb. Ann. **121**, 37 u. 62 (1862).
[2]) Osmotische Untersuchungen, Leipzig, 1877.
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **33**, 586 (1900).
[4]) Biochem. Journ. **2**, 34 (1906).
[5]) Americ. Journ. of Physiol. **20**, 127 (1907).

Digitized by Google

Sole kaum befreien lassen. Moore und Roaf sowie Lillie weisen aber mit Recht darauf hin, daß die osmotische Wirkung nicht von Fremdstoffen hervorgerufen werden könne, die man durch Dialyse zu entfernen vermag; es wäre sonst nicht einzusehen, wie sich eine Steighöhe bei einem Sol viele Stunden lang unverändert halten könnte, während die Fremdstoffe Gelegenheit haben, in das reine Außenwasser zu diffundieren. Haben die Fremdstoffe überhaupt mit dem Phänomen etwas zu tun, so können sie es nur insofern, als sie „aktiv", also adsorbiert sind und sich nicht mehr wegdialysieren lassen.

Herzog begegnet dem genannten Einwande dadurch, daß er Präparate desselben Stoffs verschiedener Herkunft benutzt und zeigt, daß sie dieselben Diffusionskoeffizienten geben; wäre der aktive Fremdstoff entscheidend, so wären merkliche Verschiedenheiten zu erwarten gewesen.

Die elektrischen Eigenschaften der Emulsionskolloide.

Es läßt sich nicht viel Zusammenfassendes über die elektrischen Eigenschaften der Emulsionskolloide sagen. Die Leitfähigkeit des praktisch elektrolytfreien Sols ist auch hier meist sehr gering, also im allgemeinen nicht eindeutig definiert, sondern hängt von dem Gehalt an Fremdstoffen usw. ab. So fanden z. B. Whitney und Blake[1]) für ein Kieselsäuresol (14,73 g i. L.) eine Leitfähigkeit von $100 \cdot 10^{-6}$ Mhos, für ein Gelatinesol (2 g i. L.), eine von $68 \cdot 10^{-6}$ Mhos.

Während bei den Suspensionskolloiden das Verhalten gegen Elektrolyte verhältnismäßig einfach ist — sie wirken schon in geringen Konzentrationen fällend, und nach den bisherigen Erfahrungen wird die Leitfähigkeit durch die Gegenwart der suspendierten Teilchen nicht merklich geändert — so ist bei den Emulsionskolloiden die Sachlage viel verwickelter. Hier tritt eine Trennung der Phasen, wenn überhaupt, erst bei großen Elektrolytkonzentrationen ein, und es läßt sich daher in weiten Bereichen die Leitfähigkeit bei Gegenwart der dispersen Phase untersuchen. Die letztere ist nun in vielen, vielleicht den meisten Fällen durchaus nicht ohne Einfluß. So treten z. B. in Eiweißsolen durch Säure- und Alkalizusatz Änderungen der Leitfähigkeit ein, die darauf hindeuten, daß das Eiweiß amphoter ist und sowohl Säure wie Basen zu binden vermag. Hierauf wird später (S. 428) näher einzugehen sein. Jeden-

[1]) Journ. of the Amer. Chem. Soc. **26**, 1374 u. 1380 (1904).

Digitized by Google

falls verbieten derartige chemische Wechselwirkungen eine so einfache Deutung der elektrischen Vorgänge, wie sie bei den Suspensionskolloiden erlaubt war.

Dies gilt vor allem auch von den kataphoretischen Erscheinungen. Die suspendierten Teilchen der Emulsionskolloide wandern in praktisch elektrolytfreier Lösung ganz wie die der Suspensionskolloide im Stromgefälle. Unterschiede scheinen darin zu bestehen, daß die Geschwindigkeit meist merklich geringer ist und daß, was damit zusammenhängt, die Umkehrungen des Stromsinns (siehe S. 342) weit ausgesprochener sind. So fanden zwar Whitney und Blake für Kieselsäureteilchen eine anfängliche kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von $-15 \cdot 10^{-5}$ cm/sec für 1 Volt/cm, für Gelatineteilchen eine von $+25 \cdot 10^{-5}$ cm/sec für 1 Volt/cm; aber während bei den Suspensionskolloiden doch etwa ein Drittel des Versuchsrohres (siehe Fig. 56, S. 338) mit halbwegs konstanter Geschwindigkeit durchwandert wird, und sich dann erst die von der anziehenden Elektrode ausgehende Störung bemerkbar macht, trat diese letztere bei den Emulsionskolloiden bald stark hervor. Bei Gelatinesolen geht es so weit, daß von vornherein die Teilchen von beiden Elektroden aus wandern und schließlich in der Mitte des Rohres als entgegengesetzt geladene Sole sich fällen (z. B. Whitney und Blake; siehe auch S. 449). Bei einem Kieselsäuresol beobachteten dieselben Autoren, daß sich die Wanderungsrichtung zeitweilig völlig umkehrte, nachdem etwa ein Viertel des Rohres durchmessen war.

Es deutet dies alles darauf hin, daß nicht die ursprünglichen Eigenschaften der dispersen Phase für den Sinn des Grenzflächenpotentialsprungs in erster Linie maßgebend sind, sondern vielmehr die Reaktion des Dispersionsmittels. Bei den Suspensionskolloiden war es meist umgekehrt; da entschied die basische Natur des Ferrihydroxyds, die saure des schwefelwasserstoffhaltigen Arsentrisulfids den Wanderungssinn. Bei der Gelatine dagegen hat es den Anschein, als ob die durch spurenweise Elektrolyse der verunreinigenden Salze erzeugte alkalische Reaktion an der Kathode, saure an der Anode, die Teilchen negativ bezw. positiv auflade und so die gleichzeitige Wanderung von beiden Polen aus bedinge.

Daß dem tatsächlich so ist, hat Pauli[1]) für Eiweiß eindeutig bewiesen. Er reinigte natives Eiweiß durch Dialyse und Ausfrieren sehr sorgfältig von Elektrolyten. Mit diesem Präparat wurde der Kataphoreseversuch in der Weise angestellt, daß der Strom durch

[1]) Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. 7, 531 (1906).

Digitized by Google

drei mit Hebern verbundene Bechergläser ging, deren Inhalt dann analysiert wurde. Es ergab sich nun, daß das gereinigte, elektrolytfreie Eiweiß nach 24 Stunden bei einer angelegten Spannung von 250 Volt nicht gewandert war; ein ganz geringer Zusatz von Alkali bedingte eine stark negative, ein solcher von Säure eine positive Aufladung.

Dies Verhalten erinnert auf das lebhafteste an die elektroendosmotischen Versuche Perrins (S. 235), und man hätte es dann wahrscheinlich mit einer Adsorption von H'- bezw. OH'-ion zu tun. Allerdings bleibt es zur Zeit noch eine offene Frage, ob man nicht zweckmäßiger die Erscheinung als eine chemische auffaßt und sie damit verknüpft, daß das Eiweiß als amphoterer Stoff Säuren und Basen zu binden vermag.

Bei Emulsionskolloiden, die sich so leicht durch H'- oder OH'-ion umladen lassen, geht es also nicht an, allgemein von einem positiven oder negativen Sol zu sprechen; es muß hinzugefügt werden, ob das Dispersionsmittel sauer oder alkalisch ist: je nachdem hat man ein positives oder negatives Sol.

Die Beständigkeitsbedingungen der Emulsionskolloide.

Allgemeines.

Es geht schon aus den vorangehenden Betrachtungen zur Genüge hervor, in wie hohem Maße chemische Wechselwirkungen mit dem Dispersionsmittel, die Existenz einer wahren Löslichkeit und ähnliche Umstände die Beständigkeitsbedingungen bei den Emulsionskolloiden verwickelt machen. Aus diesem Grunde ist es nicht zweckmäßig, — obwohl sich eine Reihe gemeinsamer Eigenschaften herausheben lassen, — die genannten Bedingungen allgemein zu erörtern, sondern es empfiehlt sich, an einzelne Sole anzuknüpfen. Es sollen hierzu die Sole der Kieselsäure, der Gelatine und des Eiweißes (im weitesten Sinne) gewählt werden; sie stellen gewisse, wenn auch nicht die einzigen Haupttypen dar und sind ziemlich gut bekannt.

Die Beständigkeit der Kieselsäuresole.

Drei Methoden zur Herstellung dieser Sole treten besonders hervor: das Austreiben der Kieselsäure aus einem Silikat durch Salzsäure, die Verseifung des Siliciumchlorids durch Natronlauge und die des Esters $Si(OC_2H_5)_4$ durch Kochen mit Wasser. Die letzte Methode soll nicht näher betrachtet werden, da die Gegenwart organischer Stoffe eine weitere Mannigfaltigkeit in den Beständigkeits-

Digitized by Google

bedingungen erzeugt. Versetzt man eine verdünnte Wasserglaslösung mit Salzsäure oder eine Siliciumchloridlösung mit Natronlauge, so ist die Kieselsäure in der Flüssigkeit keineswegs sofort als disperse Phase enthalten. Mylius und Groschuff[1]) haben gezeigt, daß, wenn man eine Wasserglaslösung[2]) (etwa 2 % auf SiO_2 gerechnet) bei 0° mit der äquivalenten Salzsäuremenge schnell neutralisiert, die Kieselsäure neben dem gebildeten Kochsalz reichlich die Dialysiermembran durchdringt; sie ist also, wenn überhaupt, nur wenig kolloid.

Im Laufe von einigen Tagen (selbst bei 0°), und rascher beim gelinden Erwärmen wird die Kieselsäure in der Kochsalzlösung mehr und mehr kolloid: sie verliert die Fähigkeit, durch die Dialysiermembran zu dringen, sie gewinnt die Eigenschaft, von Albumin, Methylenblau u. a. gefällt zu werden (siehe S. 449 bezüglich der Wechselwirkung von Solen aufeinander); auch Natronlauge trübt die Lösung, und die Gefrierpunkterniedrigung, die allerdings vor allem durch die Gegenwart des Kochsalzes bedingt ist, steigt um 18 %. Dialysiert man diese Lösung von Kochsalz frei, so erhält man ein Sol, das den Gefrierpunkt des Wassers zeigt (siehe S. 402).

Es ist nicht zu verkennen, daß sich hier zuerst eine wahre gelöste Kieselsäure bildet, die sich von selbst polymerisiert und wohl auch hydratisiert und so in einen Zustand übergeht, bei dem sich Teilchen der umgewandelten Kieselsäure als neue Phase in einem Dispersionsmittel befinden, das wohl noch gelöste Kieselsäure enthalten wird. Gelöste Kieselsäure und Wasser sind also ein unbeständiges System, das von selbst in ein beständigeres — kieselsäurereiche Phase neben kieselsäurearmer — übergeht. Daß dies allgemein gilt, geht daraus hervor, daß, wenn man auch ohne besondere Vorsichtsmaßregeln Wasserglaslösung und Kieselsäure mischt, zuerst merklich Kieselsäure durch die Dialysiermembran tritt[3]). Wenn trotzdem der Verlust an Kieselsäure beim Dialysieren meist gering ist, so liegt dies daran, daß die Umwandlung der Kieselsäure durch Natriumsilikat sehr beschleunigt wird (Mylius und Groschuff); es ist daher nicht zu verwundern, daß sich nur wenig wahre gelöste Kieselsäure bildet, wenn man die Salzsäure portionenweise zur Silikatlösung gibt.

---

[1]) Berl. Ber. **39**, 116 (1906).

[2]) Nur Kieselsäurederivate mit hohem Wassergehalt geben zuerst Lösungen einer leicht diffundierenden Kieselsäure (Mylius und Groschuff, Berl. Ber. **39**, 119, 1906).

[3]) Graham, Lieb. Ann. **121**, 37 (1862).

Digitized by Google

Nicht wesentlich anders verhält sich die Kieselsäure, die man durch Verseifen des Tetrachlorids erhält.

Die praktisch elektrolytfreien Sole, die man durch Dialyse gewinnt, sind nun auch keine stabilen Systeme. Die Angaben über ihre Beständigkeit widersprechen sich allerdings so sehr, daß man sich nur schwer ein klares Bild von ihrem Verhalten machen kann. Es rührt diese Unsicherheit fraglos daher, daß der Gehalt an Fremdstoffen in ganz entscheidender Weise die Beständigkeit dieser Sole beeinflußt, worauf Jordis[1]) mit Recht hingewiesen hat. Da die Wasserglaslösung, von der die meisten Forscher ausgingen, ein sehr schlecht definiertes Gebilde ist, braucht man nicht erstaunt zu sein, daß die Ergebnisse so wenig übereinstimmen, zumal da keine vollständigen Analysen (mit Berücksichtigung der Fremdstoffe) durchgeführt wurden.

Immerhin scheint aus den Angaben der verschiedensten Forscher[2]) hervorzugehen, daß die Sole der Kieselsäure nicht beständig sind, sondern im Laufe der Zeit immer zäher und zäher werden und schließlich zu einem Gel erstarren. Es spricht hierfür vor allem auch die Beobachtung Garretts[3]), daß die Zähigkeit eines anscheinend haltbaren Sols doch im Laufe der Zeit regelmäßig wächst. Dies Gelatinieren ist nicht umkehrbar; es gelingt nicht, durch Erwärmen oder dergleichen das Kieselsäuresol wieder zu gewinnen. Wichtig ist ferner, daß die Umwandlung von Sol zu Gel durchaus stetig ist: die Flüssigkeit durchläuft alle Stadien einer immer größeren Schwerflüssigkeit, bis sie schließlich ein amorph festes Gel ist. Es ist daher z. B. eine in einem beliebigen Zeitintervall bestimmte Zähigkeitsänderung ein Maß für die Umwandlungsgeschwindigkeit von Sol zu Gel[4]).

Die Faktoren, die letztere vor allem beeinflussen, sind Temperatur und Elektrolyte. Der Temperatureinfluß ist nicht so stark, daß etwa ein Sol der Kieselsäure durch bloßes Kochen notwendig in ein Gel verwandelt würde[5]). Daß aber die höhere Temperatur die Gelbildung begünstigt, geht daraus hervor,

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **34**, 455 (1903); **35**, 16 (1903).

[2]) Vor allem schon Graham, Lieb. Ann. **185**, 66 (1865).

[3]) loc. cit. S. 395.

[4]) Graham, loc. cit. unter [2]). Flemming, Zeitschr. f. phys. Chem. **41**, 427 (1902); man erinnere sich, daß dagegen bei den Suspensionskolloiden die Zähigkeit beim Fällen oft abnimmt (siehe S. 314).

[5]) Graham, Lieb. Ann. **121**, 37 (1862); Whitney und Blake, Journ. of the Americ. Chem. Soc. **26**, 1374 (1904).

Digitized by Google

daß die Umwandlungsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zunimmt[1]). Was den Einfluß tiefer Temperaturen betrifft, so fror nach Ljubawin[2]) ein Kieselsäuresol völlig aus, während Mylius und Groschuff[3]) ein allerdings kochsalzhaltiges Sol bei — 23° (vorher war reines Eis auskristallisiert) einheitlich zum Erstarren brachten und es beim Erwärmen unverändert wiedererhielten.

Besonders widersprechend lauten die Angaben über den Einfluß der Elektrolyte auf das Gelatinieren des Kieselsäuresols. Aus den Versuchen Hardys[4]) möchte man fast entnehmen, daß man

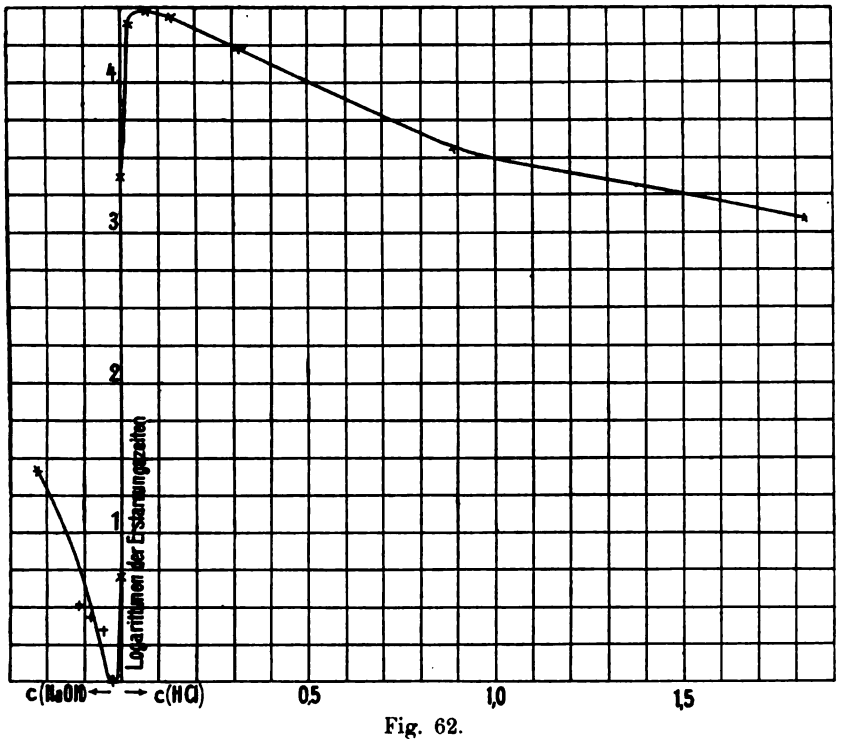


Fig. 62.

es mit einem negativen Suspensionskolloid zu tun hätte, bei dem also die Wertigkeit der Kationen maßgebend wäre. Flemming[1]) hat den Einfluß von H·- und OH'-ion auf die mit Hilfe der Zähigkeitszunahme gemessenen Umwandlungsgeschwindigkeit untersucht,

---

[1]) Flemming, Zeitschr. f. phys. Chem. **41**, 443 (1902).
[2]) loc. cit. S. 368.
[3]) loc. cit. S. 407.
[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **33**, 391 (1900).

Digitized by Google

leider an einem chemisch sehr schlecht definierten Gebilde [1]). Immerhin sind seine Versuche unter sich vergleichbar und werden in gewisser Weise von andern Beobachtern bestätigt. Sie sind daher in Fig. 62 dargestellt, und zwar sind HCl und NaOH-Konzentration als Abszissen nach rechts und links aufgetragen und die Logarithmen der Umwandlungszeiten als Ordinaten (die Logarithmen, weil sonst sich alle Beobachtungen viel schwerer in einer Figur zusammenfassen ließen). Wie man sieht, tritt die größte Umwandlungsgeschwindigkeit von Sol in Gel bei kleinen Alkalikonzentrationen, die geringste bei kleinen Säurekonzentrationen ein, während größere Alkalikonzentrationen wieder etwas verlangsamen, **größere Säurekonzentrationen etwas beschleunigen.** Dies widerspricht offenbar ganz dem Verhalten eines negativen Suspensionskolloides, bei dem gerade die Säuren stark gefällt hätten.

Das Maximum der Beständigkeit liegt hier umgekehrt bei schwach sauren Lösungen. Es ist bemerkenswert, daß gerade in dieser $H^{\cdot}$-ion-Konzentration das Kieselsäuresol elektrisch neutral ist; denn nach Versuchen von Billiter [2]) zeigen alkalische und schwach saure Sole einen negativen Wanderungssinn bei der Kataphorese, stärker saure einen positiven. Im Gegensatz zu dem Verhalten der Suspensionskolloide (siehe S. 347) ist das Kieselsäuresol anscheinend im Neutralpunkt besonders stabil: ein Zeichen, wie völlig anders die Beständigkeitsbedingungen bei einem solchen lyophilen, amphoteren Sol wie dem der Kieselsäure sind.

Ein ganz anderes Gepräge gewinnt die Elektrolytwirkung durch die Versuche von Pappadà [3]). Auch er beobachtete an dialysierten Solen eine Beschleunigung durch verdünntes Alkali, eine Verzögerung durch Säuren. Die Neutralsalze verhielten sich aber durchaus anders als etwa bei der Fällung von Suspensionskolloiden. Sie wirkten erst in merklich größeren Konzentrationen beschleunigend auf das Gelatinieren (in $^1/_3$-norm. Lösung von KCl dauerte es 24 Stunden bis zum Festwerden). Es ist ferner unverkennbar, daß hier jene Eigenschaften der Elektrolyte hervortreten, die an früherer Stelle mehrfach als lyotrope bezeichnet wurden.

Hier ist es wohl am Platze, kurz auf diese Wirkungen näher einzugehen. Es wurde anderen Orts schon darauf hingewiesen

[1]) Er benutzte einfach käufliche Wasserglaslösung, die mit wechselnden Salzsäuremengen versetzt wurden, um die gewünschte $H^{\cdot}$- und OH'-Konzentration zu erzielen; es wurde nicht dialysiert, es war also stets auch noch Kochsalz anwesend.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, 150 (1905).

[3]) Gazz. chim. ital. **33**, II, 272 (1903); **35**, I, 78 (1905).

Digitized by Google

(S. 60—61), daß bei der Änderung der Oberflächenspannung von Wasser gegen Luft z. B. die Elektrolyte einen additiven Einfluß zeigen, und zwar wurde die Folge, in der die Anionen wirksam sind, als besonders charakteristisch hervorgehoben

$$SO_4 > Cl > NO_3 > J.$$

Daß diese Eigenschaft sich auch bei der Änderung der Kompressibilität, der Löslichkeitsbeeinflussung, der Zähigkeit des Wassers und anderen Fällen wiederfindet, wurde gleichfalls schon bemerkt.

Nun ist der Bereich lyotroper Einflüsse noch viel weiter und verwickelter. Ihm gehören u. a. die vielen katalytischen Neutralsalzwirkungen an, wie man sie bei der Inversion des Rohrzuckers, der Esterverseifung u. a. kennt. Hierbei tritt deutlich hervor — worauf Höber[1]) zuerst mit Entschiedenheit aufmerksam gemacht hat —, daß diese Wirkung noch eine Funktion der H'- und OH'-ionkonzentration der Lösung ist. Bei der sauren Esterkatalyse und sauren Rohrzuckerinversion wird der Vorgang durch Bromide stärker begünstigt als durch Chloride, während Sulfate hemmen; die Folge ist also

$$Br > Cl > SO_4;$$

bezüglich der Kationen ist nach Höber bei der Esterkatalyse die Reihenfolge, in der sie die Geschwindigkeit steigern,

$$Li > Na > K > Rb > Cs,$$

Umgekehrt begünstigen Sulfate und Thiosulfate nach Spohr[2]) und Arrhenius[3]) die basische Esterverseifung und nach Koelichen[4]) die basische Umwandlung von Azeton in Diazetonalkohol, während erstere Reaktion durch Azetate, Chloride, Bromide, Nitrate, Jodide, letztere durch Chloride und Nitrate in zunehmendem Maße gehemmt wird. Die Reihenfolge ist also

$$SO_4 > S_2O_3 > CH_3CO_2 > Cl > Br > NO_3 > J.$$

Was die Kationen betrifft, so fand Höber bei der Esterverseifung die Reihe

$$Cs > Rb > K > Li,$$

und zwar hemmt Cs die Reaktion am wenigsten, Li am meisten.

Diese Elektrolytwirkungen sind nun noch in hohem Maße abhängig von der Konzentration der H'- und OH'-ionen und von der der Salze. Da, wie man sieht, die saure Reihe ein Spiegelbild der

[1]) Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **9**, 35 (1907).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 194 (1888).
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 226 (1889).
[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **33**, 176 (1900).

Digitized by Google

alkalischen ist, so müssen sich im neutralen Gebiete die Unterschiede der verschiedenen Ionen verwischen: die Folgen werden schlecht definiert, es müssen Umstellungen vorgenommen werden. Der Einfluß der Salzkonzentrationen äußert sich nach Höber im neutralen Gebiete in dem Sinne, daß große Konzentrationen ihre Wirkung in der Richtung einer schwachen Alkalität verschieben, geringe Konzentrationen in der Richtung einer schwachen Azidität.

Offenbar handelt es sich bei der Lyotropie um verwickelte Gleichgewichtsverschiebungen zwischen den verschiedenen Molekularzuständen des flüssigen Wassers, die durch die Hydratisierung der Ionen verursacht werden. Diese Verschiebungen bedingen ihrerseits die mannigfachen Binnendrucksänderungen, die sich in der Änderung der Kompressibilität und der Zähigkeit, in der Löslichkeitsbeeinflussung usw. äußern. Es fehlt leider an Untersuchungen, bei denen z. B. systematisch die Löslichkeitsbeeinflussung durch Salze bei Anwesenheit von Säuren und Basen verfolgt worden wäre. Vorerst muß man sich damit begnügen, auf solche lyotrope Wirkungen zu schließen, falls die Ionen halbwegs additiven Einfluß haben und die oben aufgestellten Reihenfolgen beobachtet werden. Es ist noch hinzuzufügen, daß die Erdalkalikationen jenseits des Cäsiums zu stehen kommen, während das Ammoniumion eine sehr verschiedene Stellung einnimmt; Tartrate und Oxalate liegen zwischen Sulfaten und Chloriden bezw. Azetaten, dagegen ist das Rhodanion jenseits des Jodions zu setzen.

Kehrt man zur Betrachtung der Elektrolytwirkung beim Gelatinieren der Kieselsäure zurück, so berücksichtigen die Versuche von Pappadà leider nicht die Abhängigkeit von der H'- und OH'-konzentration, während aus den Angaben Billiters[1]) eindeutig hervorgeht, wie sehr die Elektrolytfällung von der gleichzeitig vorhandenen H'- bezw. OH'-konzentration beeinflußt wird. Immerhin läßt sich aus der nachfolgenden Tabelle wohl unzweifelhaft die Lyotropie des Vorgangs ersehen: eine gewisse Additivität und die Folgen $SO_4 > Cl > NO_3$ und $Cs > Rb > K > Na > Li$. Es sind in ihr die Zeiten in Stunden aufgeführt, in denen das Sol bei gleicher Konzentration des Elektrolyten völlig gelatiniert war. Der Gehalt an SiO_2 war so klein, daß nicht die ganze Flüssigkeit erstarrte, sondern erst eine Trübung eintrat, und das SiO_2 sich dann in gelatinösen Flocken absetzte. Leider hat Pappadà nicht molare Konzentrationen, sondern äquivalente verglichen, während

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, 150 (1905).

Digitized by Google

die obigen Angaben sich auf erstere beziehen. Es läßt sich aber aus dem Vergleiche mit der gleichfalls aufgeführten, verdünnteren Chloridlösung schließen, daß die $\frac{SO_4}{2}$-Werte entsprechend verkleinert noch besser in die gewünschte Folge passen würden.

Tabelle 99.

2 ccm SiO_2-sol (6 g i. L.) + 1 ccm $^1/_{10}$-Elektrolytlösung.
Zimmertemperatur.

	$\frac{SO_4}{2}$ (0,033 mol.)	Cl (0,0337 mol.)	Cl (0,0165 mol.)	NO_3 (0,033 mol.)
Cs	36	39	144	57
Rb	82	72	176	90
K	106	122	264	116
Na	139	166		172
Li	188	216		280

Bei kleineren Elektrolytkonzentrationen verschwimmt die Anionenfolge immer mehr, während die Kationenfolge bestehen bleibt; bei größeren Konzentrationen und einem höheren SiO_2-gehalt prägt sich die erstere stärker aus. Die Erdalkalimetalle zeigen, wie zu erwarten, noch kürzere Fällungszeiten als die Cäsiumsalze. Von Interesse ist die Beobachtung, daß Salze wie KCl, CsCl selbst in normaler Lösung erst in 20—25 Stunden völlig gelatinieren, daß aber ein Zusatz von einigen Tropfen Alkali genügt, um dies augenblicklich zu veranlassen; umgekehrt heben wenige Tropfen Säure die Wirkung selbst großer Salzkonzentrationen auf.

Man könnte noch Temperatur- und Salzeinfluß verknüpfen und Gelatinierungstemperaturen messen, bei denen bei gegebener Elektrolyt-Konzentration das Sol sich zu trüben beginnt.

Sucht man die Beständigkeitsbedingungen des SiO_2-sols zu deuten, so spielen offenbar die elektrischen Eigenschaften nicht die Rolle wie bei den Suspensionskolloiden. Daß die Teilchen kieselsäurereicher Flüssigkeit nicht bestrebt sind, sich schneller zu vereinigen sobald sie eine gewisse Größe erreicht haben, ist nicht verwunderlich: denn die Grenzflächenspannung zwischen einer kieselsäurereichen und einer kieselsäurearmen Lösung ist sicher nicht groß, zumal noch wahrscheinlich eine chemische Reaktion zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel statthat [die fortschreitende Hydratation (S. 407)], und das Vorhandensein einer Reaktion zwischen zwei Phasen eine Verkleinerung der Grenz-

Digitized by Google

flächenspannung bedingt (S. 174). Die hierbei entstehenden Stoffe können die suspendierten Kieselsäureteilchen umhüllen und so vor weiterer Vereinigung schützen (siehe S. 456 u. folg.). Ferner ist ja auch der Dichteunterschied zwischen den Phasen gering, das etwaige Absetzen der Teilchen daher nur langsam.

Wie die Elektrolyte wirken, ist nicht ganz eindeutig zu erklären: lyotrop ist sowohl die Löslichkeitsbeeinflussung wie auch viele Katalysen durch Elektrolyte. Beides dürfte für das Gelatinieren in Betracht kommen. Es könnten ja die Elektrolyte „aussalzend" wirken, so die „wahre" Löslichkeit des SiO_2 verringern. die Grenzflächenspannung erhöhen und die Beständigkeit des Sols erniedrigen. Die Erscheinung entspräche dann etwa der Ausscheidung irgend eines schwerlöslichen Stoffes aus wässriger Lösung durch Salzzusatz.

Es wäre aber auch eine katalytische Beschleunigung der immer noch langsam verlaufenden Polymerisierungs- und Hydratisierungsreaktion von Mylius und Groschuff[1]) denkbar, die zu so großen SiO_2-Brocken führt, daß das Ganze zu einer Gallerte erstarrt. OH'-ion wirkt ja auch auf die Umwandlung von löslicher Kieselsäure in ein Kieselsäuresol beschleunigend (siehe S. 407). Der auffallend starke Einfluß des H'- und OH'-ions spricht für diese Auffassung; denn bei dem Aussalzen treten sie nie in so auffallender Weise hervor. Die meisten Reaktionen, bei denen solche lyotrope, katalytische Wirkungen beobachtet wurden, sind bekanntlich Wasseraufnahmen. Möglicherweise vereinigt sich chemische Reaktion mit Aussalzeffekt.

Auch die elektrischen Vorgänge, wie sie bei den Suspensionskolloiden S. 347 u. folg. beschrieben wurden, brauchen nicht ganz zu fehlen und können bei einem gewissen Gehalt an H'- oder OH'-ion besonders stark hervortreten.

Hier mag daran erinnert werden, daß umgekehrt auch bei den Suspensionskolloiden ein gewisser lyotroper Einfluß der fällenden Salze nicht zu verkennen ist. Aus Tabelle 81, S. 351 geht hervor, daß Sulfate immer etwas größere Fällungswerte haben als Chloride und Nitrate, und auch eine gewisse Folge $Li > Na > K$ ist nicht zu bestreiten. Noch auffallender macht sich beim $Fe(OH)_3$-sol (Tabelle 82, S. 352) die Folge $J > Br > Cl$ geltend. Es ist dies schließlich nicht erstaunlich, denn auch bezüglich der Adsorption

[1]) loc. cit. S. 407.

Digitized by Google

— und diese spielt ja bei den entladenden Einwirkungen (siehe S. 353) eine entscheidende Rolle — ordnen sich die Salze wahrscheinlich zunächst nach ihren lyotropen Eigenschaften (siehe S. 161).

An den Typus des Kieselsäuresols schließen sich voraussichtlich mehr oder minder eng die Sole der Zinnsäure, Titansäure, Molybdän- und Wolframsäure, die auch meist in der Weise hergestellt werden, daß man geeignete Salze der Säuren mit Salzsäure versetzt und dialysiert[1]). Die Molybdän- und Wolframsäuresole sind kaum noch Kolloide zu nennen, sondern dürfen als Beispiele von Semikolloiden gelten. So diffundiert die erstere merklich durch Membrane, reagiert ausgesprochen sauer, katalysiert dementsprechend Ester und wird durch Elektrolyte nicht gefällt; die Gefrierpunktserniedrigung führt zu einem Molargewicht von etwa 600[2]). Das Kolloide besteht im wesentlichen nur darin, daß beim Eindampfen die Flüssigkeit eine Gallerte hinterläßt und die Lösung Eiweiß fällt; ultramikroskopisch wurde die Lösung nicht untersucht. Es ist nicht ausgeschlossen, daß ähnliche Umwandlungen wie bei der Kieselsäure, auch bei diesen Lösungen vor sich gehen, nur daß nicht immer die nötigen Bedingungen hierfür aufgefunden wurden. Wenigstens erhielt Pappadà[3]) unter bestimmten Umständen eine Wolframsäurelösung, die ein richtiges Sol war und keine merkliche Gefrierpunktserniedrigung gab.

Ferner gehören die Stärkesole[4]) in diese Gruppe hinein; auch hier findet man unverkennbar verschiedene Hydratationsformen, und auch hier sind H'- und OH'-ion so gut wie allein für die Koagulation maßgebend, indem ersteres sie begünstigt, letzteres sie verhindert u. a. m.

Zu erwähnen wäre noch, daß schon Graham[5]) ein Alkosol und Glyzerosol der Kieselsäure erhielt, indem er das Hydrosol mit Alkohol versetzte und gegen Alkohol dialysierte. Näheres über diese Systeme und solche mit anderen Dispersionsmitteln, die sich in ähnlicher Weise herstellen lassen, ist nicht bekannt.

Die Beständigkeit der Gelatinesole.

Die käufliche Gelatine besteht vor allem aus dem eiweißähnlichen Stoff Glutin: sie enthält besonders Salze als Verunreinigung.

[1]) Siehe Graham, Lieb. Ann. **135**, 65 (1865).

[2]) Rosenheim und Bertheim, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **34**, 427 (1903).

[3]) Gazz. chim. ital. **32**, II, 22 (1902).

[4]) Siehe u. a. Fouard, C. R. **144**, 501 u. 1366 (1907); **146**, 285 u. 978 (1908); Bull. de la soc. chim. (4) **3**, 1170 (1908).

[5]) Lieb. Ann. **135**, 71 (1865).

Digitized by Google

Man stellt ein Sol der Gelatine in der Weise her, daß man sie zunächst in Wasser quellen läßt und dann mit dem Wasser auf höhere Temperatur (zweckmäßig nicht über 70°) erhitzt, wodurch sie sich „löst". Hat man keine zu große Gelatinemenge auf zu wenig Wasser genommen, so bleibt das Sol auch bei Zimmertemperatur bestehn.

Das Gelatinesol zeigt ganz außerordentlich starke Hysteresiserscheinungen, d. h. seine Eigenschaften hängen im höchsten Grade von der Vorgeschichte ab. Sein eigentümliches Verhalten hinsichtlich der Zähigkeit wurde schon erwähnt (S. 396); man findet z. B., daß die Zähigkeit eines durch bloßes Schütteln mit Wasser verdünnten Sols andre Werte gibt, als wenn man etwa das Sol nach dem Verdünnen erst auf eine höhere Temperatur erwärmt und dann abkühlen läßt. Das gleiche gilt für andre Eigenschaften, z. B. für die Doppelbrechung bei mechanischer Deformation.

Der wichtigste Unterschied zwischen den Beständigkeitsbedingungen des Gelatinesols und denen des Kieselsäuresols liegt darin, daß ersteres in sehr regelmäßiger Weise von Temperaturänderungen beeinflußt wird: es zeigt eine umkehrbare Sol-Gelumwandlung. Erzeugt man ein Sol von nicht zu geringem Gehalt bei höherer Temperatur und läßt es sich abkühlen, so erstarrt es zu einer Gallerte, um beim Erwärmen wieder ein Sol zu werden. Dieser Vorgang verläuft durchaus stetig; nimmt man etwa eine Temperatur-Zeitkurve auf, so zeigt sie keine Knicke oder rasche Änderungen ihrer Richtung, wie sie etwa eine Erstarrungskurve einer Schmelze gibt. Auch die Zähigkeit des Sols durchläuft beim Abkühlen und Erwärmen alle Werte mit gleichmäßiger Geschwindigkeit.

Man hat nichtsdestoweniger versucht, thermometrisch diese Sol-Gelumwandlung zu verfolgen, indem man die „Erstarrungs- und Schmelzpunkte" maß, bei denen das in das Sol tauchende Thermometer stecken blieb oder sich von der Gallerte loszulösen begann. Absolute Bedeutung kommt diesen Punkten nicht zu, wohl aber geben sie bei gleichmäßigem Arbeiten recht wertvolle relative Aufschlüsse.

Zweckmäßiger ist es aber doch, Gelatinierungszeiten oder die zeitliche Änderung irgend einer Eigenschaft, etwa der Zähigkeit, als Maß für das Gelatinierungsbestreben zu wählen. So bestimmte Levites[1]) bei gleicher thermischer Vorbehandlung die Zeiten, die

[1]) Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. 2, 161, 203 u. 237 (1907—1908).

Digitized by Google

vergingen, bis das Sol dem Augenschein nach erstarrt war (beim Umdrehn der Gefäße floß es nicht mehr aus). v. Schröder[1]) benutzte die zeitliche Zunahme der Zähigkeit, $\frac{\Delta \eta}{\Delta z}$, als Maß für das Erstarrungsvermögen; die gleichmäßige Vorbehandlung bestand bei ihm darin, daß das Sol 5 Minuten lang auf 100° erwärmt, dann 5 Minuten lang auf 25° abgekühlt wurde, worauf er den ersten Wert der Zähigkeit bestimmte und nach einer gegebenen Zeit einen zweiten.

Noch empfehlenswerter dürfte schließlich das zeitliche Verfolgen der Verschiebungselastizität der Sole während der Gel-Solumwandlung sein, wie sie Rohloff und Shinjo[2]) allerdings nur für rein wässerige Sole ausgeführt haben. Man erkennt aus ihren Elastizität-Zeit-Kurven, — die übrigens angenähert logarithmischen Charakter haben, — daß die Umwandlung durchaus stetig verläuft.

Eine möglichst charakteristische und gleiche Vorbehandlung ist wegen der starken Hysteresis dieser Sole nicht zu umgehn. Sie äußert sich z. B. noch darin, daß bei gleicher Abkühlungs- und Erwärmungsgeschwindigkeit Erstarrungs- und Schmelzpunkt keineswegs zusammenfallen; letzterer liegt vielmehr stets um mehrere Grade höher. Ebensowenig decken sich die Zähigkeits-Temperaturkurven, die man beim Erwärmen und Abkühlen erhält.

Es fragt sich zunächst, wie hängt das Gelatinierungsbestreben vom Gelatinegehalt des Sols ab. Levites[3]) fand für ein besonders (nach Mörner)[4]) gereinigtes Glutin einen Minimalgehalt von 2,5 g i. L., unterhalb dessen bei 0° das Sol nicht gelatinierte. Nach Rohloff und Shinjo zeigt ein Sol von 1,8 g i. L. bei etwa 10° kein Bestreben mehr zu erstarren. Wie sich Erstarrungs- und Schmelzpunkte bei höheren Gelatinegehalten verschieben, dafür sei eine Tabelle von Pauli und Rona[5]) angeführt.

Tabelle 100.

Gehalt g i. L.	50	100	150
Erstarrungstemperatur	17,8°	21°	25,5°
Schmelztemperatur	26,1°	29,6°	29,4°

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **45**, 75 (1903).
[2]) loc. cit. S. 399.
[3]) Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. **2**, 162 (1907—1908).
[4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **28**, 471 (1899).
[5]) Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 4 (1902).

Digitized by Google

Es gibt dies nur ein ungefähres Bild, wie das Gelatinierungsbestreben mit steigendem Gehalt zunimmt. Aus den Versuchen von Rohloff und Shinjo geht hervor, daß die Verschiebungselastizität — und damit wohl das Gelatinierungsbestreben — angenähert quadratisch mit dem Gelatinegehalt ansteigt, wie es ähnlich für Gele gilt (siehe S. 479).

Elektrolyte und andre Fremdstoffe beeinflussen nun die umkehrbare Sol-Gelumwandlung im höchsten Maße und in recht verwickelter Weise; denn es ist ein Zweifaches zu unterscheiden: einmal kann tatsächlich das Gleichgewicht Sol-Gel verschoben werden, dann kann auch die Gelatinierungsgeschwindigkeit eine andre geworden sein.

Folgende Überlegung läßt dies leicht einsehn: bei höheren Temperaturen ist ein reines Gelatinesol als Sol praktisch beständig (siehe aber S. 421), seine Zähigkeit nimmt nicht zu. Kühlt man ab, so gelangt man in ein Temperaturgebiet, in dem die Zähigkeit nicht konstant ist; sie wächst vielmehr rascher oder langsamer, bis das Sol zum Gel erstarrt ist. Die Fremdstoffe können nun sowohl das kritische Temperaturgebiet verschieben, als auch die Geschwindigkeit der Umwandlung verändern. Es ist nicht erstaunlich, daß der Fremdstoffeinfluß verwickelt ist, zumal man beide Wirkungen noch nicht hat sondern können. Sie kommen auch ziemlich sicher beide in Frage; denn man müßte sonst ungeheure Verzögerungen annehmen, da manche Stoffe (Rhodanide u. a.) in einer Konzentration von etwa normal konzentrierte Gelatinesole (50 g i. L.) beliebig lange flüssig halten können, und dies weit unterhalb des „Erstarrungspunktes".

Soviel läßt sich aber sagen: die Wirkungen sind, soweit Elektrolyte in Betracht kommen, durchaus lyotrop: Sulfate, Azetate, Tartrate u. a. erhöhen den Erstarrungspunkt [Pascheles, (Pauli)] [1]), verkürzen die Erstarrungszeit (Levites), vergrößern die zeitliche Zunahme der Zähigkeit $\frac{\Delta \eta}{\Delta z}$ (v. Schröder); sie begünstigen also das Erstarren. Chloride, Nitrate, Bromide, Jodide, Rhodanide wirken im Gegensinn, und zwar in obiger Folge. Man hat also wieder die Reihe

$SO_4 > CH_3CO_2 > Cl > NO_3 > Br > J > SCN$ (> Benzoate, Salizylate).

[1]) Pflüg. Arch. 71, 323 (1828).

Digitized by Google

Die Kationenwirkung ist sehr verschränkt; man befindet sich ja im neutralen Gebiet (siehe S. 412). $H^{\cdot}$- und OH'-ion wirken so wie Chloride und Nitrate: sie benachteiligen das Gelatinieren.

Wie sich der Einfluß der Konzentration gestaltet, davon gibt Fig. 63 ein Bild; dort sind als Abszissen die Konzentrationen (in Äquivalenten) aufgetragen, als Ordinaten die Änderung des $\frac{\Delta \eta}{\Delta z}$

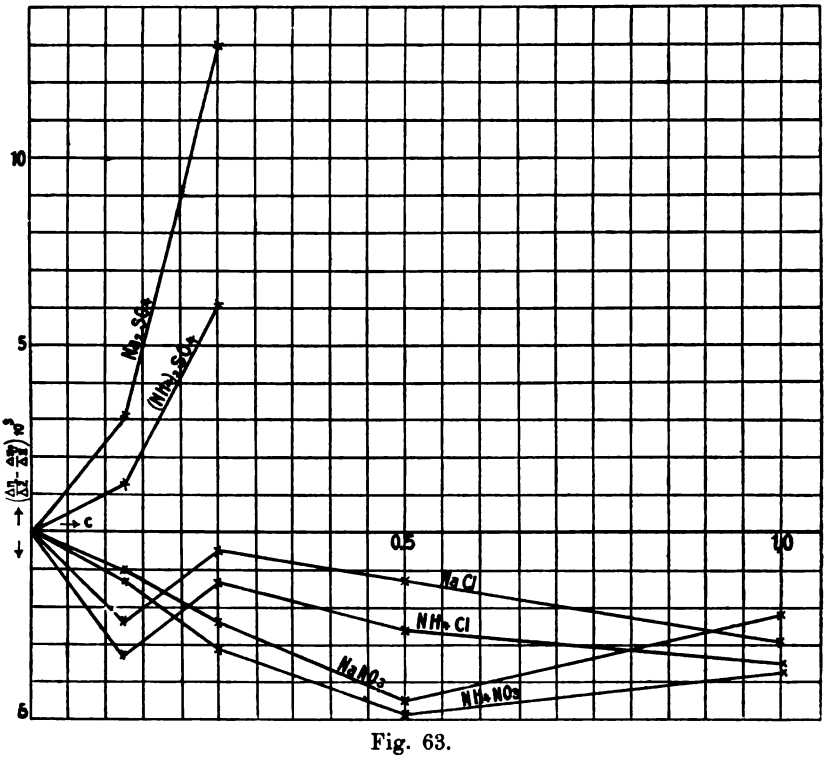


Fig. 63.

mit der Konzentration des Salzes, also die Differenz,

$$\left(\frac{\Delta \eta}{\Delta z}\right)_{\text{Salzgelatine}} - \left(\frac{\Delta \eta}{\Delta z}\right)_{\text{reine Gelatine.}}$$

Der ganz eigentümliche Verlauf dieser Kurven dürfte reell sein; denn es werden sich später noch ähnliche finden (siehe S. 513) [1].

Nicht ganz im Einklang mit der Tatsache, daß lyotrope Einflüsse der Elektrolyte vorliegen, scheint der Umstand zu sein, daß auch

[1] Andererseits scheint der viel einfachere Verlauf der Gelatinierungszeit-Konzentrationskurven, die Levites beschreibt, in einem gewissen Widerspruch mit diesen Erfahrungen zu stehn.

Digitized by Google

Nichtelektrolyte die Sol-Gelumwandlung beeinflussen; diese zeigen ja im allgemeinen keine Löslichkeitsbeeinflussung und keine Änderung der Katalyse, während sie allerdings andre, lyotrop beeinflußbare Eigenschaften (das Dichtemaximum des Wassers z. B.) merkbar ändern. Es ist aber, abgesehen hiervon, zu bedenken, daß nach dem auf S. 418 Gesagten auch eine Beeinflussung der Gelatinierungsgeschwindigkeit statthat; für diese können sehr wohl vor allem die Stoffe in Frage kommen, die die Zähigkeit erhöhen. Es ist jedenfalls wichtig, daß die stark hydroxylhaltigen, organischen Stoffe (Mannit, Rohrzucker usw.) das Gelatinieren begünstigen, andere, wie Harnstoff, Thioharnstoff usw. (siehe auch S. 481), es benachteiligen.

Bei Gemischen mehrerer einwirkender Stoffe ist ein additives Verhalten unverkennbar. Es ist so durchaus nicht schwer, aus begünstigenden und benachteiligenden Stoffen Gemenge herzustellen, bei denen die Sol-Gelumwandlung so wie bei reiner Gelatine verläuft.

Neben der Beeinflussung des Gelatinierens zeigen die Elektrolyte noch eine andre Fähigkeit: sie können die Gelatine fällen, sie aussalzen. Bei hohen Elektrolytkonzentrationen scheidet sie sich in Flocken aus, die nicht ohne weiteres durch Verdünnen wieder ein Sol geben. Die Fällung kann sowohl durch solche Elektrolyte bewirkt werden, die das Gelatinieren begünstigen, wie durch solche, die es benachteiligen: ein Zeichen, daß es sich hier um ein Phänomen handelt, das von der Beeinflussung der Sol-Gelumwandlung deutlich zu scheiden ist. In der nachfolgenden Tabelle sind nach Versuchen von Pascheles[1]) (Pauli) die Erstarrungspunkte eines Sols von 100 g Gelatine i. L. bei verschiedenen Konzentrationen der Salzlösung angeführt zugleich mit der Konzentration, bei welcher Fällung (Trübung) des Sols statthat. Man sieht daraus, daß, obwohl der Erstarrungspunkt beim KCl sinkt, beim Na_2SO_4 ansteigt, in beiden Fällen doch bei hohen Konzentrationen eine Flockung eintritt.

Tabelle 101.

Konzentration des KCl (Äquivalent i. L.)	Erstarrungspunkt	Konzentration des Na_2SO_4 (Äquivalent i. L.)	Erstarrungspunkt
0,5	19,2°	0,25	23,3°
1	17,4°	0,5	24,9°
1,5	15,5°	0,75	Trübung
2	12,6°		
2,5	11,1°		
3	9,8°		
3,5	8,3°		
4	Trübung		

[1]) Pflüg. Arch. 71, 336 u. 339 (1898).

Digitized by Google

Ordnet man die Salze nach der Stärke ihrer fällenden Wirkung (am stärksten fällt das Salz, das schon in kleiner Konzentration fällt), so erhält man die Folge

$$SO_4 > \text{Zitrat} > \text{Tartrat} > \text{Azetat} > \text{Chlorid},$$

also wieder eine lyotrope Folge.

Die Fällung unterscheidet sich dadurch noch von der Beeinflussung des Gelatinierens, daß Nichtelektrolyte nicht fällen, sondern oft die Flockung hindern und unter Umständen gefällte Flocken wieder kolloid in Lösung bringen. Ferner ist die Wirkung mehrerer Elektrolyte nicht additiv, sondern es treten verwickelte Hemmungen und dergl. auf [1]).

Noch ein drittes Phänomen tritt hinzu, um die Eigenschaften eines Gelatinesols weiter zu verwickeln: ein reines Sol ist auch bei höheren Temperaturen, bei denen es nicht gelatiniert, nicht stabil; seine Zähigkeit nimmt dauernd ab, bis sie einen bestimmten Endwert erreicht; gleichzeitig verliert das Sol die Fähigkeit zu gelatinieren: es verwandelt sich aus der α- in die β-Form, es wird „verseift" [2]). H'- und OH'-ion beschleunigen diesen nicht umkehrbaren Vorgang sehr, und dies ist stets zu berücksichtigen bei Versuchen, in denen das Sol, wenn auch nur kurz, erhitzt wurde.

So verwirrend die Mannigfaltigkeit dieser Eigenschaften auch ist: der Wasseraustausch dürfte bei allen maßgebend sein, sonst würden nicht die lyotropen Einflüsse derart in den Vordergrund treten. Daß die Gelatinesole eine sehr zähflüssige, wasserhaltige Gelatinephase enthalten, wurde schon aus den Zähigkeitsverhältnissen (S. 396) geschlossen, und zwar werden in ihr die zäh-festen Eigenschaften der amorphen Gelatine weitgehend gewahrt. Das Gelatinieren dürfte darin bestehen, daß diese bei höherer Temperatur größtenteils tropfenförmig verteilten Massen sich bei sinkender Temperatur vermehren und zunehmend zähflüssiger werden, was sicher zum Teil, wenn nicht ganz durch die Abnahme der „Löslichkeit" bedingt ist; diese zähflüssigen Massen geben schließlich das feste Gerüste, in dem die Tropfen der Lösung verteilt sind, d. h. es entsteht das Gel. Der Einfluß der Fremdstoffe dürfte darin seinen Grund haben, daß sie einmal die Löslichkeit der Gelatine im Wasser, dann aber nach Maßgabe ihrer eigenen Löslichkeit in der Gelatinephase u. dergl. deren Zähigkeit verändern. Der

[1]) Pauli u. Rona, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 25—26 (1902).
[2]) siehe z. B. u. a. v. Schröder, Zeitschr. f. phys. Chem. **45**, 94 (1903).

Digitized by Google

Umstand, daß die Einflüsse sich wesentlich addieren, deutet darauf hin, daß es sich mehr um eine Löslichkeit als um eine Oberflächenverdichtung handelt. Wenn es bei der Beeinflussung des Gelatinierens wesentlich auf eine Zähigkeitsänderung der Gelatinephase ankommt, so könnte man erwarten, daß der Einfluß der verschiedenen Stoffe auf die Doppelbrechung durch mechanische Deformation (siehe S. 397) ein ganz ähnlicher wäre: Chloride, Nitrate, Jodide, Rhodanide (Harnstoff usw.) müßten zunehmend die Elastizitätsgrenze herabsetzen, Sulfate, Azetate (Mannit usw.) sie erhöhen.

Bezüglich der Fällung des Gelatinesols bei hohen Salzkonzentrationen sei auf die Erörterung der Fällung der Eiweißsole verwiesen (S. 424 u. folg.), die wahrscheinlich ein Vorgang durchaus ähnlicher Art ist.

Nur mag schon hier darauf hingewiesen werden, daß diese fällende Wirkung der Elektrolyte wahrscheinlich eng damit zusammenhängt, daß der osmotische Druck des Gelatinesols in einer ganz ähnlichen Weise durch Fremdstoffe verändert wird. Lillie stellte derartige Versuche an ganz in derselben Weise, wie es auf S. 403 beschrieben wurde. Außen- und Innenflüssigkeit enthielten den Fremdstoff in gleicher Konzentration, so daß nur der osmotische Druck des Sols zur Geltung kam, und zwar war die Kristalloidlösung einfach durch kräftiges Verrühren dem Gelatinesol zugemischt worden. Nichtelektrolyte änderten den osmotischen Druck nicht merklich: war er beim reinen Sol (12,5 g Gelatine i. L.) etwa 6,2 mm Quecksilber, so war er in einer 0,16 molaren Dextroselösung 5,8 mm, in einer ebenso konzentrierten Harnstofflösung 7,3 mm. Neutralsalze erniedrigten den osmotischen Druck beträchtlich; die Versuche sind nicht sehr regelmäßig[1]) (Schütteln usw. beeinflussen die Werte stark), aber trotzdem findet Lillie als Anionenreihe aus einer großen Anzahl von Versuchen die Folge

$$Cl'(0{,}44) > SO_4(0{,}47) > NO_3(0{,}47) > Br(0{,}53) > J(0{,}57) > CNS(0{,}60),$$

in der die Zahlen die Bruchteile des osmotischen Druckes angeben, den ursprünglich das reine Sol zeigte. Es ist also wieder, wenn auch verschränkt, die lyotrope Reihe, wie bei der Fällung.

Interessant ist, daß $H^{\cdot}$- und OH'-ion den osmotischen Druck des Sols sehr stark erhöhen. Bei einem Sol, das ursprünglich einen solchen von 8,2 mm Quecksilber hatte, stieg er in einer 0,0024 molaren

[1]) Gleichmäßiger wäre es gewesen, wenn die salzhaltigen Sole immer auf eine gleiche Temperatur kurze Zeit erhitzt worden wären (siehe S. 417).

Digitized by Google

HCl-Lösung auf 39,3 mm, in einer ebenso konzentrierten KOH-Lösung auf 25,1 mm. In dieser geringen Konzentration ist die Elektrolytwirkung umkehrbar, wenn sie auch eine sehr auffallende Hysteresis zeigt. Im eben erwähnten Fall der Salzsäure sank der Druck bei der Dialyse gegen reines Wasser in 7 Tagen auf 18,9 mm; in dieser Zeit hätte der größte Teil der Säure entfernt sein müssen, aber erst nach mehreren weiteren Tagen wurde der Wert von 9,5 mm erreicht, der dem ursprünglichen (8,2) nahe kommt.

Säuren und Basen scheinen in der Tat auch nicht fällend zu wirken; allerdings wird bei größeren Konzentrationen die „Verseifung" durch H'- und OH'-ion so beschleunigt, daß diese Beobachtung an Gewicht verliert. —

Die beträchtliche Beständigkeit der Gelatinesole ist nach dem Gesagten nicht wunderbar: erstens, es existiert ein merklicher osmotischer Druck; zweitens, die beiden Phasen haben wahrscheinlich nur geringe Spannung gegeneinander, sind sie ja nur Lösungen, die sich nicht völlig mischen; dann erniedrigt auch der chemische Prozeß der Verseifung die Grenzflächenspannung und schließlich können Stoffe, die durch Reaktion mit dem Medium entstanden sind, die suspendierten Tröpfchen der dispersen Phase umhüllen und jene Schutzwirkung ausüben, die auf S. 456 u. folg. näher erörtert wird.

Eine große Anzahl anderer Emulsionskolloide ähnelt dem Gelatinesol. Am besten bekannt ist das Sol des Agar-Agar, eines Stoffes, der vor allem eine Polyose (das Delta-Galaktan) enthält. Sein Gelatinierungsvermögen ist noch stärker als das der Gelatine, da noch ein Sol bis zu einem Gehalt von 1 g i. L. herunter bei 0° gelatiniert (Levites)[1]). Auch Fremdstoffe wirken ganz analog; Nitrate, Jodide, Rhodanide, Benzoate, Harnstoff, Thioharnstoff verlängern die Gelatinierungszeit, Salze mehrbasischer Säuren, Azetate, hier aber auch Bromide und Chloride, verkürzen sie. Die Gelatinierungszeit des reinen Sols liegt an einer etwas anderen Stelle als die der Gelatine, die lyotrope Folge erscheint aber im wesentlichen gewahrt.

Sole ähnlicher Art sind wohl die des Sericins und anderer Leimstoffe.

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. 2, 162 (1907—1908).

Digitized by Google

Die Beständigkeit der Eiweißsole.

Der Begriff des Eiweißes umfaßt eine große Zahl chemischer Individuen und Stoffgemische, die die allerverschiedensten Arten von Solen geben. Sie in weiterm Umfange zu behandeln, ist hier nicht der Ort. Es sollen zunächst nur die Beständigkeitsbedingungen der meist untersuchten Sole des Hühnereiweißes u. a. betrachtet werden; dann wird noch ein Blick geworfen auf die große Mannigfaltigkeit von anderen Solarten, die hier auftreten.

Was das Eindringen in das physikalisch-chemische Verhalten der Eiweißsole so sehr erschwert, ist ihre große Reaktionsfähigkeit. Schon bei der „eiweißähnlichen" Gelatine war sie groß genug, um den Überblick zu behindern, bei dem Eiweiß (im weitesten Sinne) ist man oft durchaus im unklaren darüber, wie weit es zweckmäßig ist, von einer chemischen oder von einer physikalischen Änderung zu reden.

War bei der Gelatine und verwandten Solen die Sol-Gel-umwandlung besonders auffallend, der gegenüber das Aussalzen zurücktrat, so dreht sich beim Eiweiß alles um das Aussalzen.

Hofmeister und seine Schüler[1]) waren die ersten, die systematisch diese Erscheinung untersuchten. Sie besteht darin, daß sich ein klares Eiweißsol, wie man es erhält, wenn man dialysiertes, filtriertes Rinderserum oder geeignet vorbehandeltes Hühnereiweiß[2]) mit Wasser verdünnt, durch Zusatz von Salzlösungen trübt und das Eiweiß (zum größeren oder kleineren Teil) in Flocken fallen läßt. Die Salze sind nun in mehrere Gruppen zu teilen: die der Alkalimetalle und des Magnesiums wirken erst in großen Konzentrationen und geben Flocken, die sich beim Verdünnen wieder kolloid lösen. Das Aussalzen ist also umkehrbar. Die der Erdalkalimetalle fällen bei ähnlich großen Konzentrationen, die Fällung wird aber rasch unlöslich, während die Schwermetalle schon in sehr kleinen Konzentrationen Flocken geben, die beim Verdünnen nicht wieder in Lösung gehen.

Dies gilt von dem natürlichen Eiweißsol, das als neutral anzusehen ist.

---

[1]) Lewith, Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **24**, 1 (1888); Hofmeister, Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **24**, 247 (1888).

[2]) Hühnereiweiß wird zu Schaum geschlagen und in der Kälte in einem schmalen, zylindrischen Gefäß stehen gelassen; die am Boden sich sammelnde Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt.

Digitized by Google

Relativ am einfachsten liegen die Verhältnisse bei den Alkalisalzen, bei denen man mit gewissem Recht bloß vom Aussalzen reden kann. Dieses gleicht nun wenig dem Fällen der Suspensionskolloide: es gehören sehr große Konzentrationen des Salzes dazu, der Einfluß ist unverkennbar lyotrop, ohne daß die Wertigkeit eine merkliche Rolle spielt. Man ersieht dies aus der nachfolgenden Tabelle, die Versuchen Hofmeisters[1]) entnommen ist; es wurde bei diesen die untere Grenzkonzentration bestimmt, die bei einem Sol aus Hühnereiweiß (das noch das Globulin enthielt) sofort trübte. Die Konzentrationen sind in Mol i. L. angegeben, die Temperatur betrug 30—40 °.

Tabelle 102.

	Li	K	Na	NH_4	Mg
Zitrat	—	0,56	0,56	—	—
Tartrat	—	0,75	0,78	—	—
Sulfat	0,78	—	0,80	1,00	1,32
Azetat	—	1,67	1,69	—	—
Chlorid	—	3,52	3,62	—	—
Nitrat	—	—	5,42	—	—
Chlorat	—	—	5,52		

Man hat also wieder die Folge

Zitrat > Tartrat > Sulfat > Azetat > Chlorid > Nitrat > Chlorat.

Daß Jodide und Rhodanide in den erreichbaren Konzentrationen nicht fällen, entspricht ihrer Stellung hinter dem Chlorat. Die Kationenfolge ist wieder etwas verschränkt. Diese Versuche stimmen durchaus mit ähnlichen schon früher von Lewith[2]) an Rinderserum angestellten überein.

Ganz mit den auf S. 411 auseinandergesetzten lyotropen Verhältnissen steht es nun im Einklang, daß in schwach saurer Lösung die aussalzende Wirkung der Anionen sich umkehrt. Dies wurde zuerst von Posternak[3]) beobachtet, dann von Pauli[4]) bestätigt. Gleichzeitig wird der Vorgang bei größerer Säurekonzentration (etwa 0,03 normal) nicht umkehrbar, die ausgesalzenen Flocken gehen beim Verdünnen nicht wieder kolloid in Lösung. Bei kleinerer Säurekonzentration fällen die Azetate, Sulfate noch umkehrbar, während z. B. die Rhodanide, Jodide nicht

[1]) loc. cit. S. 424.
[2]) loc. cit. S. 424.
[3]) Annal. d. l'Institut Pasteur 15, 85 (1901).
[4]) Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. 5, 27 (1904).

Digitized by Google

auflösbare Flocken geben. Zur Illustration sei eine Tabelle Paulis[1]) mitgeteilt, in der die gleich nach dem Zusatz beobachtete Veränderung aufgeführt ist; sie unterscheidet sich von der nach 25 Stunden gefundenen nicht wesentlich.

Tabelle 103.

Salzkonzentration 0,5 normal; HCl-Konzentration 0,03.

	Na	K	NH_4	Mg
SO_4	sehr zarte Trübung	sehr zarte Trübung	opaleszent	opaleszent
Cl	zarte Trübung	„ „ „	sehr zarte Trübung	sehr zarte Trübung
NO_3	dickmilchig	dickmilchig	dick-milchig	dick-milchig
Br	milchige zarte Trübung	dichte feine Trübung	feine Trübung	zarte Trübung
SCN	dickmilchiger Niederschlag	dickmilchiger Niederschlag	dick-milchiger Nieder-schlag	dick-milchiger Nieder-schlag.

In schwach alkalischer Lösung gleicht die Anionenfolge der in neutraler Lösung; nur liegen die Aussalzwerte merklich höher, die Umkehrbarkeit wird gewahrt.

An das Verhalten in der Kälte schließt sich die Koagulation der Eiweißsole in der Hitze an; hier ist man dank der Arbeiten von Pauli[2]) und seinen Schülern etwas tiefer in den Mechanismus der Vorgänge eingedrungen. Der wesentlichste Fortschritt wurde dadurch erreicht, daß Pauli mit einem durch andauernde Dialyse möglichst elektrolytfreien Eiweißsol arbeitete, das im Strom feld keine Kataphorese zeigte (siehe S. 406). Dieses Sol verhält sich beim Erwärmen nicht grundsätzlich anders als die gewöhnlichen, nicht besonders gereinigten Sole: bei einer gewissen Temperatur beginnt sich das Sol zu trüben, wird undurchsichtig und setzt schließlich das Eiweiß in Flocken ab. Dies Koagulieren oder Gerinnen hängt von der Zeit ab; die Temperatur der ersten Trübung oder des gerade völlig Opakwerdens ändert sich mit der Art des Erhitzens, des Schüttelns usw. Ebensowenig wie von einer Erstarrungstemperatur der Gelatine kann man von einer bestimmten

[1]) Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**, 47 (1904).

[2]) Pflüg. Arch. **78**, 315 (1899); Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**, 53 (1907); Pauli u. Handovsky, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 415 (1908); ferner Höber, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 50 (1908).

Digitized by Google

Gerinnungstemperatur des Eiweißsols sprechen. Wohl aber darf man annehmen, daß man bei gleichmäßigen Arbeiten eine Größe erhält, die den Einfluß der Salze usw. auf die Gerinnung der Sole zu vergleichen gestattet.

Die Alkalisalze wirken in großer Verdünnung (etwa 0,05 norm.) in dem Sinne, daß sie die Hitzefällung benachteiligen, d. h. sie erhöhen die Koagulationstemperatur[1]); und zwar ist charakteristisch, daß bei kleinen Konzentrationen die Erhöhung relativ größer ist als bei größeren: die Kurve der Erhöhungen, den Salzkonzentrationen zugeordnet, gleicht durchaus der Adsorptionsisotherme und läßt sich nach einer entsprechenden Formel berechnen. Es ist danach nicht unwahrscheinlich, daß eine Adsorption der Salze diesen Einfluß bedingt, und daß die Änderung der Gerinnungstemperatur den adsorbierten Salzmengen proportional geht.

Die nachfolgende Tabelle läßt dies Verhalten erkennen:

Tabelle 104.

Salz	0,00 norm.	0,01 norm.	0,02 norm.	0,03 norm.	0,04 norm.	0,05 norm.
NaSCN	60,3°	67,9°-68'	69,7°	70,6°	71,6°	72,5°
Na_2SO_4	60,3°	66,7°	68°	68,5°	69,1°	69,7°
NaCl	60,3°	63,16°	65,7°	66,4°	67,2°	67,9°
$NaC_2H_3O_2$	60,3°	66,9°	69,2°	70,6°	71,5°	72,1°
KSCN	64,6°	68,3°	—	69,5°	—	70,3°

Bei höheren Elektrolytkonzentrationen werden die Verhältnisse wieder verwickelter: eine Reihe Salze zeigt ein Maximum der gerinnungshemmenden Wirkung, bei andren, z. B. den Rhodaniden und Jodiden, wird die Gerinnung so stark gehindert, daß sie selbst beim Kochen nicht mehr eintritt.

Die Hitzegerinnung unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem Aussalzen in der Kälte, daß sie nicht umkehrbar ist; das Eiweiß erfährt also eine wahrscheinlich chemische Veränderung, es wird denaturiert. Man wird fragen: hemmen die Elektrolyte diese chemische Veränderung und auf diese Weise mittelbar das Zusammentreten des denaturierten Eiweißes zu größeren Flocken, oder wirken sie nur auf den letzteren Vorgang unmittelbar ein? Der Versuch entschied im letzteren Sinne: Pauli und Handovsky[2]) zeigten, daß ein stark rhodanhaltiges Eiweißsol, das

[1]) Pauli u. Handovsky, loc. cit. S. 426.

[2]) Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 425 (1908).

Digitized by Google

sich beim Kochen nicht trübte, ausgefällt wurde, wenn man die auf Zimmertemperatur abgekühlte Flüssigkeit dialysierte und damit das die Fällung hemmende Rhodanion entfernte.

Der Hitzegerinnung völlig analog ist das Verhalten der Elektrolyte beim Fällen des elektrolytfreien Eiweißsols durch Alkohol [1]).

Säuren und Alkalien bedingen tiefgreifende, chemische Änderungen der Eiweißsole; es ist durch eine Reihe physiko-chemischer Methoden nachgewiesen worden, daß Eiweiß H'- und OH'-ion zu binden vermag: der Gefrierpunkt einer Säure- bezw. Alkalilösung wird durch Eiweiß geändert, ebenso die E. M. K., die Leitfähigkeit u. a. m., während Salzlösungen diesen Prüfungen unterworfen, keine Änderungen zeigen [2]). Das Eiweiß ist also ein amphoterer Stoff, der sowohl mit Säuren wie Basen reagiert. Der von außen zugeführte Gehalt an H'- oder OH'-ion bedingt, wie erwähnt, den kataphoretischen Wanderungssinn des Eiweißsols: im ersten Fall ist es positiv, im letzteren negativ geladen. In welcher Weise ein Gehalt an Säure oder Alkali das Aussalzen in der Kälte verändert, wurde schon S. 425—426 berührt; beide beeinflussen die Hitzegerinnung in dem Sinne, daß sie sehr stark gehemmt wird.

Die Eiweißsole, die gewöhnlich ohne besonders wirksame Reinigung benutzt wurden, sind bekanntlich nicht elektrisch neutral, sondern verhalten sich wie negativ geladen. Pauli [3]), Höber [4]) u. a. haben sehr eingehend die Hitzegerinnung neben dem Einfluß der Salze an solchen natürlichen Eiweißsolen untersucht; die Erscheinungen sind notwendig recht verwickelt, da der unbekannte, nicht bewußt veränderbare Alkaligehalt in schwer kontrollierbarer Weise stört. Erst wenn Pauli die von ihm geplanten Versuche mit elektrolytfreien Eiweißsolen ausgeführt haben wird, die durch Zusatz bekannter Mengen von Alkali oder Säure bewußt verändert worden sind, darf man auf einen besseren Einblick in die fraglichen Vorgänge hoffen.

Es soll daher über die früheren Hitzegerinnungsversuche nur folgendes bemerkt werden: der Einfluß der Salze ist ausgesprochen lyotrop, und zwar beobachtet man wieder die Umkehr in der

[1]) Pauli u. Handovsky, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 425 (1908).

[2]) u. a. Sjöquist, Skand. Arch. f. Physiol. **5**, 277 (1894); **6**, 225 (1895); Bugarsky und Liebermann, Pflüg. Arch. **72**, 51 (1898).

[3]) loc. cit. S. 426.

[4]) loc. cit. S. 426.

Digitized by Google

charakteristischen Folge der Anionen je nach dem Gehalt an H'- und OH'-ion, der schon für das Aussalzen in der Kälte beschrieben wurde. Bei einem alkalischen Eiweißsol (ebenso verhält sich das natürliche, nicht besonders gereinigte) ist die Koagulationstemperatur für Azetate am niedrigsten, für Rhodanide am höchsten, — um nur die Endglieder der Anionenreihe anzuführen; in saurer Lösung wirken Rhodanide schon bei tieferer Temperatur gerinnend, Azetate bei einer höheren.

Die Kationenfolge ist nicht besonders aufgeführt worden, da sie meist ziemlich unregelmäßig ist, wenn auch Höber in den Grenzfällen einer ausgesprochen sauren bezw. alkalischen Hühnereiweißlösung die Folge Li > Na > K > Rb > Cs bezw. Cs > Rb > K > Na > Li fand, wie sie sich aus den Erwägungen auf S. 411 als die wahrscheinlich allgemeine ergab.

Die Erdalkalisalze unterscheiden sich dadurch von den Alkalisalzen, daß sie schon in dem unveränderten Eiweißsol nicht umkehrbar aussalzen. Nun wird (wie Pauli[1]) zeigt) die Reaktion des Sols durch den Zusatz des Erdalkalisalzes sauer; es ließ sich aber beweisen, daß das H'-ion allein nicht die Ursache der Nichtumkehrbarkeit ist. Die zum Aussalzen nötigen Konzentrationen bewegen sich in der Größenordnung der Alkalisalzkonzentrationen; sie sind meist ein wenig kleiner, der Anioneneinfluß tritt wie dort stark hervor.

Bei den Schwermetallsalzen[2]) dagegen könnte man glauben, die Fällung eines Suspensionskolloids vor sich zu haben. Konzentrationen von 1 Millimol i. L. wirken z. B. bei $CuCl_2$, $ZnSO_4$ u. a. deutlich aussalzend; diese Wirkung steigt beim $ZnSO_4$ z. B. an bis zu einer Konzentration von 0,05 Mol i. L. hinauf, nimmt dann ab, und bei einer Konzentration zwischen 1 und 2 Mol i. L. tritt kein Aussalzen ein, während bei noch höheren Konzentrationen eine zweite Fällungszone auftritt. Man hat ein Verhalten, wie es später bei den sog. „unregelmäßigen Reihen" (S. 462) näher beschrieben wird. Sonst benehmen sich die verschiedenen Schwermetalle sehr individuell, manche zeigen z. B. nur eine Flockungszone usw.; stets fällt aber auf, daß sie schon in kleinen Konzentrationen wirksam sind, ohne daß die Wertigkeit eine deutliche Rolle spielt. Wichtig ist noch die Tatsache, daß nicht bloß bei

[1]) Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**, 27 (1904).

[2]) u. a. Galeotti, Zeitschr. f. phys. Chem. **40**, 492 (1903—1904); Pauli, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**, 233 (1905).

Digitized by Google

höheren Salzkonzentrationen keine Fällung auftritt, sondern daß sich auch das Gefällte im Überschuß sowohl der fällenden Salze, wie auch in einem Überschuß von Eiweißsol kolloid löst.

Sucht man einen Überblick über diese verwickelten Beständigkeitsbedingungen zu gewinnen, so muß zunächst nochmals hervorgehoben werden, wie reaktionsfähig die Eiweißstoffe sind. Sie bilden Verbindungen salzartigen Charakters mit Säuren und Basen, deren Sole sich in vieler Hinsicht stark von den neutralen Solen unterscheiden; bei der Einwirkung der Schwermetallsalze, bei allen Vorgängen, die zur Bildung von H'- und OH'-ion den Anlaß geben, muß man auf ausgesprochene Änderungen im Verhalten der Sole gefaßt sein. Man hat es also mit Systemen zu tun, deren disperse Phase nicht ausschließlich aus der neutralen Eiweißphase, sondern auch aus den Eiweißkationen bezw. -anionen besteht, von denen nicht von vornherein klar ist, ob sie so groß sind, daß man sie als disperse Phase ansprechen soll oder nicht. Sicher ist aber, daß diese Eiweißionen das Dispersionsmittel sehr stark verändern; dies wird allein schon dadurch bewiesen, daß die Zähigkeit des elektrolytfreien Eiweißsols durch Salzsäure und Natronlauge in kleiner Konzentration enorm erhöht wird[1]): in 0,01 norm. HCl beträgt die Erhöhung 18 %, ebensoviel in einer 0,03 norm. NaOH.

Möglicherweise spielen diese salzartigen Reaktionsprodukte auch insofern eine wichtige Rolle, als sie die disperse Phase umhüllen und so die Beständigkeit erhöhen (siehe S. 456 u. folg.).

Auch das Unlöslichwerden des gefällten Eiweißes wird, wie erwähnt, als chemische Veränderung angesehen; es ist vielleicht nicht ausgeschlossen, daß es sich um einen einzigen, bestimmten chemischen Vorgang handelt, der durch H'-ion, Hitze usw. beschleunigt wird.

Das starke Hervortreten der lyotropen Einflüsse deutet andererseits mit Entschiedenheit darauf hin, daß eine Löslichkeitserniedrigung oder Beschleunigung irgend einer Reaktion gleichfalls in Rücksicht zu ziehen ist. Spiro[2]) hat vor allem die Eiweißfällung als Entmischung eines zweiphasigen Systems zu kennzeichnen gesucht, und zwar legt er Wert darauf, daß es sich um die Bildung zweier flüssiger Phasen handelt, die alle drei Bestandteile (Eiweiß, Wasser und Salz) enthalten. Beides läßt sich nachweisen, der flüssige Zustand des frisch Ausgeschiedenen zum Beispiel bei der Ausflockung

[1]) Pauli und Handovsky, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 443 u. 445 (1908).

[2]) Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**, 300 (1904).

Digitized by Google

einer Kaseïnlösung. Spiro möchte auch die fällende Wirkung des Alkohols, die lösende des Harnstoffs u. a. einfach als Erniedrigung oder Erhöhung des kritischen Mischungspunktes ansehen; vom gleichen Gesichtspunkte erklärt sich auch die Gerinnungstemperatur. Daß je nach den Umständen das Eiweiß löslich oder unlöslich wird, schiebt Spiro, wie oben angedeutet, auf eine Folgereaktion.

Am entschiedensten spricht natürlich zu Gunsten dieser Auffassung die Tatsache, daß die Salze lyotrop wirken, ganz so, wie es bei der Löslichkeitserniedrigung allgemein, der Entmischung zweier Flüssigkeiten im besonderen bekannt ist. Und sie gewinnt noch dadurch an Wahrscheinlichkeit, daß sich auch nach den Versuchen von Lillie[1]) der osmotische Druck von neutralen Hühnereiweißsolen wieder in der Folge

SO_4 (0,22) > Cl (0,25) > Br (0,26) > NO_3 (0,27) > J (0,28) > SCN (0,29)

ordnet, wo die Zahlen, wie auf S. 422, Bruchteile des osmotischen Drucks des reinen Sols bedeuten.

Aber ein strenger Beweis für die Auffassung, daß es sich um eine Erniedrigung der Löslichkeit handelt, ist dies nicht. Denn lyotrop beeinflussen Salze ja auch alle möglichen Reaktionen usw.

Man wird sich nun noch aus andern Gründen scheuen, das Aussalzen des Eiweißes als bloße Entmischung anzusehen. Man hätte es danach ja mit reinen Gleichgewichtserscheinungen zu tun, was unverkennbar nicht zutrifft. Schon die Gerinnungstemperatur ist allzusehr von speziellen Versuchsbedingungen abhängig (siehe S. 426). Entscheidend sind aber in dieser Richtung Versuche von Höber und Gordon[2]); sie fanden, daß durch die Schnelligkeit, mit der man die Salzlösung zum Sol zusetzt, wie bei den Suspensionskolloiden (s. S. 349), die ausgesalzene Menge verändert wird: bei raschem Zusatz fällt mehr aus als bei langsamem. Wenn man z. B. 5 ccm einer 65%igen Ammonsulfatlösung sofort zu 5 ccm eines Hühnereiweißsoles zumischte, so enthielt ein bestimmtes Volum des Filtrates 0,17 g Eiweiß; wurde im Laufe von 24 bezw. 48 Stunden zugegeben, so fanden sich im Filtrat mehr Eiweiß[3]) nämlich 0,214 bezw. 0,237 g. Ganz ähnlich verhielt sich ein Gelatinesol.

Zu dieser Gruppe von Erfahrungen gehört es auch, wenn Lillie[4]) angibt, daß der osmotische Druck der Albuminsole beim Schütteln kleiner wird, und zwar bei Gegenwart von Salz in deutlich höherm Maße.

[1]) loc. cit. S. 403.
[2]) Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**, 432 (1904).
[3]) Höber und Gordon, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**, 436 (1904).
[4]) Americ. Journ. of Physiol. **20**, 163 (1907).

Digitized by Google

Man kann also entweder die Faktoren in Rechnung ziehen, die bei den Suspensionskolloiden hervorgehoben wurden (Adsorption, elektrische Beeinflussung) oder andere ähnlicher Art (Diffusion und dadurch beeinflußte, chemische Vorgänge) einführen. Der Umstand, daß H'- und OH'-ion die Fällung in entgegengesetztem Sinne verändern, ferner eine gewisse antagonistische[1]) Wirkung der Anionen und Kationen legen eine elektrische Wirkung wie bei den Suspensionskolloiden nahe. Immerhin ist zu beachten, daß ein solches gegensätzliches Verhalten vereint mit Lyotropie auch bei den katalytischen Einflüssen der Salze vorkommt (siehe S. 411).

Bei der Hitzegerinnung deutet nicht bloß der lyotrope Einfluß der Salze auf eine Löslichkeitsbeeinflussung; in gleichem Sinne spricht die Tatsache, daß die Salze und andern Stoffe die Koagulation in derselben Weise beeinflussen wie sie die Zähigkeit der Eiweißsole[2]) verändern. Die Gerinnungstemperatur des elektrolytfreien Eiweißsoles wird ja durch die Elektrolyte bei kleinen Konzentrationen erniedrigt; in diesem Konzentrationsbereich verringern sie auch die Zähigkeit des reinen Eiweißsoles. Da aber nun eine merkliche Zähigkeitsänderung, vor allem -erhöhung, immer dafür spricht, daß das Dispersionsmittel eingreifend geändert worden ist (siehe S. 430), daß also eine Lösung im wahren Sinne des Wortes stattgefunden hat, so kann diese Zähigkeitsverminderung in dem Sinne aufgefaßt werden, daß die Löslichkeit erniedrigt worden ist. Es ist bemerkenswert, daß der Parallelismus zwischen Beeinflussung der Hitzegerinnung und der Zähigkeit sehr weit geht: Stoffe, die die Koagulationstemperatur nicht verschieben wie Rohr- und Traubenzucker, ändern die Zähigkeit eines Eiweißsols nur insofern, als ihre Zähigkeit additiv zu der des reinen Sols zuzufügen ist.

Aber andererseits drängen sich auch bei der Hitzegerinnung die Abhängigkeit der Vorgänge von der Zeit der Beobachtung auf; man findet z. B., daß das eine Salz zwar bei einer tieferen Tem-

[1]) Es wurde auf S. 424 u. folg. nicht näher darauf eingegangen, daß der lyotrope Einfluß der Alkalisalze weitgehend additiv ist; allerdings kommt man dadurch nicht zu einer ausreichenden Darstellung, da manche Salze trotz hinreichender Löslichkeit nicht fällen, obwohl man es aus der Summe der einzelnen Fällungswerte von Kationen und Anionen erwarten müßte. Pauli deutet dies dadurch, daß er annimmt, die Kationen fällen in bestimmter Folge, die Anionen hemmen die Flockung; ein Überwiegen des letztern Einflusses hebt dann die Flockung auf. Immerhin sind noch so viel andere Veränderungen möglich (Verschiebung der H'- und OH'-Konzentration), daß diese Tatsache von Pauli nur als Hypothese eingeführt wird.

[2]) Pauli und Handovsky, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. 11, 430 (1908).

Digitized by Google

peratur die erste Trübung auftreten läßt, daß es aber länger dauert, bis das Sol ganz undurchsichtig ist als bei einem andern Salz, das erst bei einer höhern Temperatur die erste Trübung erscheinen läßt u. a. m.

Wenn man einmal, vom elektrolytfreien Eiweißsol ausgehend, die verschiedenen wirksamen Faktoren geprüft hat, und wenn man mehr und besser definierte Eigenschaften der Sole als Kennzeichen benutzt, dann darf man hoffen, zwischen den verschiedenen Möglichkeiten entscheiden und die sich durchkreuzenden Fäden entwirren zu können.

So unbefriedigend die Deutung der Fällung der Emulsionskolloide auch ist, eins geht aus dieser Erörterung wohl unzweideutig hervor: man ist berechtigt, ja gezwungen, die Emulsionskolloide von den Suspensionskolloiden zu sondern. Bei den ersteren spielt eben die chemische Wechselwirkung zwischen Dispersionsmittel und disperser Phase eine entscheidende Rolle, bei den letzteren nicht. Wenn auch der Umstand, daß man bei den Emulsionskolloiden beide Phasen als flüssig ansehen kann, die gegenseitige Löslichkeit und Wechselwirkung der Phasen sehr begünstigt, so ist doch die Tatsache einer Wechselwirkung überhaupt wichtiger, und deshalb die Bezeichnung „lyophile Sole“ wohl charakteristischer als „Emulsionskolloide“; ganz abgesehen z. B. davon, daß etwa eine Suspension von Schwefeltröpfchen wahrscheinlich aus zwei flüssigen Phasen besteht und sich doch durchaus wie ein Suspensionskolloid verhält (siehe S. 365), weil eben die Löslichkeit des Schwefels in Wasser nur sehr klein ist, und auch keine chemische Wechselwirkung in größerem Maßstabe statthat.

Daß bei den lyophilen Solen ganz andere Faktoren für die Beständigkeit in Frage kommen als für die lyophoben, äußert sich auch darin, daß die Änderungen der Gesamtenergie beim Fällen viel größer sind. So fanden Wiedemann und Lüdeking[1]) beim Fällen eines Kieselsäuresols (Neutralisation von Wasserglaslösung mit Salzsäure, Zusatz von Ammoniak, siehe S. 413) eine Wärmeentwicklung von + 11 bis 12 Grammkalorien pro Gramm Kieselsäure. Beim Lösen einer Gelatinegallerte bei 34° trat eine Wärmeaufnahme von — 3,7 Grammkalorien pro Gramm auf; bei der Koagulation von Hühnereiweiß durch Essigsäure wurden + 12 Grammkalorien pro Gramm entwickelt. Ebenso ergab sich eine negative „Lösungswärme“ bei Stärke, Dextrin und Gerbsäure, eine ziemlich

1) Wied. Ann. 25. 145 (1885).

Digitized by Google

kleine bei Gummi arabicum und Tragantgummi. Es sei daran erinnert, daß beim Fällen von As_2S_3- und $Fe(OH)_3$-solen keine Temperaturänderung beobachtet wurde (S. 364).

Man wird kaum daran zweifeln, daß, gleichfalls im Gegensatz zu den Suspensionskolloiden, bei den Emulsionskolloiden eine merkliche Volumänderung bei der Trennung der Phasen stattfindet; dilatometrische Versuche, wie sie Linder und Picton (S. 364) für lyophobe Sole anstellten, liegen für lyophile nicht vor.

Über die Beständigkeit der Sole bei tiefen Temperaturen läßt sich Eindeutiges zur Zeit nicht sagen. Ljubawin[1]) fand, daß beim Ausfrieren eines Kieselsäuresols 96 % der Kieselsäure beim Auftauen unlöslich zurückblieben, während ein Eiweißsol anscheinend unverändert wiedererhalten wurde. Die gleichzeitige Anwesenheit von Fremdstoffen ist auch hier sehr wichtig. So beobachtete Lidforß[2]) bei Versuchen rein physiologischer Art, daß in einer Nährsalzlösung nach Knop (Lösung, die vor allem $MgSO_4$, $Ca(NO_3)_2$, KNO_3 und H_2KPO_4 enthielt, also schwach sauer war) beim Auftauen Eiweiß unlöslich zurückblieb, während ein Zusatz von Glyzerin, Mannit, Glukose u. a. dies verhinderte. Es ist danach wahrscheinlich, daß beim Gefrieren von Eiweißsolen (und von andern Emulsionskolloiden) ganz analoge Erscheinungen auftreten wie bei der bloßen Fällung.

Das Verhalten der Sole des Hühnereiweißes u. a. mußte vorweg genommen werden, da sie vor allem untersucht worden sind. Greifbarer und übersichtlicher dürfte einem wohl die Eigenart der Emulsionskolloide an andern Eiweißsolen entgegentreten, bei denen alles dadurch einfacher wird, daß der amphotere Charakter zurücktritt. So dürften die Sole des Kaseïns, eingehender untersucht[3]), ein gutes Schulbeispiel von hydrophilen Solen abgeben.

Das Kaseïn ist in reinem Wasser praktisch unlöslich; dennoch läßt sich sein saurer Charakter daran erkennen, daß Körnchen davon auf feuchtem Lakmuspapier rote Flecken geben (während Wasser, das mit Kaseïn geschüttelt worden ist, durch ein Filter gegossen, neutral reagiert). Die Säureschicht ist also an der Ober-

---

[1]) loc. cit. S. 368.

[2]) Lunds Univers. Årsskrift, N. F. Bd. 2, Afd. 2, Nr. 13, S. 56.

[3]) Vor allem Sackur, Zeitschr. f. phys. Chem. **41**, 672 (1902); Laqueur und Sackur, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **3**, 193 (1903).

Digitized by Google

fläche der Kaseïnteilchen adsorbiert[1]). Das Kaseïn löst sich in Alkalien zu bestimmtem Betrage, und zwar bindet eine gegebene Menge Kaseïn unabhängig vom Flüssigkeitsvolum eine bestimmte Menge Base (nach Sackur 1 g Kaseïn 0,881 Millimol NaOH), was der Bildung eines Salzes entspricht. Diese „Lösung" ist opaleszent, also zweiphasig, und zwar bildet das hydrolytisch abgespaltene Kaseïn die zweite Phase bezw. eine wässerige Lösung desselben; denn durch Säurezusatz zu einer „Kaseïnsalzlösung" (die wegen der Schwäche der Kaseïnsäure gegen Lakmus alkalisch reagiert) wird das Sol trüber, durch Alkalizusatz weniger trübe.

Diese „Kaseïnsalzlösung" hat eine gut definierte, spezifische Leitfähigkeit, die sich mit der Verdünnung ändert, so daß Sackur nach der Ostwaldschen Regel die Kaseïnsäure als vierbasische Säure ansprechen konnte und mit Hilfe des aus dem Basenbindungsvermögen gegebenen Äquivalentgewichts ein Molargewicht von ca. 5000 berechnete. Es muß also ein Teil des Kaseïns als Säure, im gewöhnlichen Sinne gelöst, vorhanden sein. Stoffe von solchem Molargewicht zeigen keine Diffusion durch Pergament mehr: Sackur konnte auch mit den schärfsten Eiweißreaktionen kein Kaseïn in der Außenflüssigkeit des Dialysators nachweisen. Und doch müßte ein Stoff mit dem Molargewicht 5000 einen Diffusionskoeffizienten von etwa $0{,}1 \cdot 10^{-5}$ haben (siehe Tabelle 98, S. 402) und sollte nach der Anordnung von Lillie (siehe S. 403) einen sehr deutlichen osmotischen Druck zeigen. Es ist ferner klar, daß auch die disperse Kaseïnphase mitdiffundieren muß; nicht nur an sich wegen der Brownschen Bewegung, sondern weil sie sich ja immer frisch aus der Wechselwirkung des gelösten Kaseïnions mit dem Wasser bildet. Alles was die Löslichkeit ändert, das hydrolytische Gleichgewicht verschiebt, muß die Beständigkeit des Sols beeinflussen.

Hiermit hat man den Typus des Emulsionskolloids: ein Teil der dispersen Phase ist wahrhaft gelöst, d. h. er ist in enge chemische Verbindung mit dem Lösungsmittel getreten unter der Bildung von Stoffen, deren Molargewicht jedenfalls viel kleiner ist als das der dispersen Phase — soweit man auf Grund der Brownschen Bewegung von einer solchen sprechen kann; Dispersionsmittel und disperse Phase sind dadurch aufs engste verknüpft, zumal noch zu bedenken ist, daß der „gelöste Stoff" an der Grenzfläche adsorbiert

[1]) Brailsford Robertson, Journ. of Biol. Chem. **2**, 326 (1907); es entspricht dies durchaus der Tatsache, daß auch andere Säuren durchaus der Adsorptionsisotherme gemäß von Kaseïn aufgenommen werden (siehe L. Van Slyke und D. Van Slyke, Americ. Chem. Journ. **38**, 383 (1907).

Digitized by Google

sein kann und insofern die Beständigkeitsbedingungen sehr beeinflußt (siehe S. 456 u. folg.). So ergibt sich die Möglichkeit dieser eigentümlichen Gebilde von halb Lösung und halb Suspension.

Kossels[1]) Protamine dürften das Gegenstück zum Kaseïn sein: dort überwiegt der Basencharakter.

Einige Semikolloide.

Nach den vorangehenden Betrachtungen leuchtet es ein, daß von einer scharfen Sonderung der wahren Lösungen von den Emulsionskolloiden nicht die Rede sein kann. Man darf alle möglichen Molargewichte zwischen 300 und 5000 annehmen, alle möglichen Löslichkeiten und hydrolytische Wechselwirkungen. In einem System ist die Diffusion durch eine Membran noch merkbar, in einem andern nicht, in einem Fall ist die Beziehung zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel derart, daß die Salze ausgesprochen lyotrope Einflüsse ausüben, in einem andern nicht.

Tatsächlich finden sich unter den Spaltungsprodukten des Eiweißes solche vom verschiedensten Molargewicht, die die mannigfachsten Gleichgewichte in „Lösung" geben. Paal[2]) hat z. B. durch Verseifung von Albumin eiweißähnliche Stoffe (oder Stoffgemische?) erhalten, bei denen der saure Charakter besonders hervorsticht, die Protalbin- und Lysalbinsäure. Bei diesen ist der kolloide Charakter schon stark verwischt: so diffundiert die Lysalbinsäure, die sich im Gegensatz zu der Protalbinsäure in Wasser ziemlich gut löst, deutlich durch Pergament und gibt in etwa 1,8 %-iger Lösung eine Gefrierpunktserniedrigung von ungefähr 0,05°, was einem Molargewicht von ca. 700 — 800 entspricht. Aber auch der kolloide Charakter ist noch unverkennbar: die Lösungen der Säure, wie die der Alkalisalze derselben sind trübe, in größerer Konzentration sirupartig u. a. m., was offenbar von der feinverteilten zweiten Phase der undissoziierten bezw. hydrolytisch abgespaltenen Säure herrührt.

Bei den Peptonlösungen scheint der kolloide Charakter noch mehr geschwunden zu sein; die Lösungen reagieren sauer, das Pepton diffundiert, wenn auch langsam, durch Pergament, und die Gefrierpunktserniedrigung ist so groß, daß man zu Molargewichten von nur 300 — 500 gelangt (möglicherweise ist dies durch einige Fehlerquellen bedingt, immerhin dürfte ein Wert von 1000 nicht viel

[1]) Siehe u. a. Zeitschr. f. Physiol. **22**, 176 (1896); **25**, 165 (1898).
[2]) Berl. Ber. **35**, 2195 (1902).

Digitized by Google

überschritten werden); sie sind ferner gut charakterisierte amphotere Elektrolyte. Das Kolloide ihrer Lösungen beschränkt sich im Grunde darauf, daß sie nicht ganz klar sind, in größeren Konzentrationen sirupartig werden, und daß das Pepton nur langsam diffundiert[1]).

Ganz besonders interessante Systeme sind die Seifenlösungen. Krafft[2]) machte darauf aufmerksam, daß mit Zunahme der Konzentration der Lösung die Siedepunktserhöhung abnahm. Das starke Schäumen und leichte Anbrennen der Lösungen erschwert die Versuche mit der Beckmannschen Anordnung sehr. Smits[3]) vermied unmittelbares Erhitzen und bestätigte bei Na-Palmitat in Konzentrationen von 0,3—0,6 Mol i. L. die Beobachtungen Kraffts. Bei noch höheren Konzentrationen hinderte das Schäumen eine Siedepunktsbestimmung, so daß Smits genötigt war, mit einem Öltensimeter statisch bei 80° den Dampfdruck der Na-Palmitatlösung gegen reines Wasser zu messen. Bei einer 1-molaren Lösung (ca. 28 %ig) war keine Dampfspannungserniedrigung vorhanden; sie nahm einen Wert von 1,3 mm Quecksilber an, wenn die Konzentration auf die Hälfte sank.

Man hat also offenbar bei großen Konzentrationen eine kolloide Lösung des fettsauren Salzes vor sich; solche Lösungen erstarren auch beim Abkühlen zu Gallerten und werden im Sinn einer Löslichkeitserniedrigung in konzentrierter Salzlösung ausgesalzen.

Steigt die Verdünnung, so dissoziiert sich das fettsaure Salz und hydrolysiert sich ferner in Fettsäure und Natronlauge; dementsprechend ist die Leitfähigkeit in verdünnteren Lösungen groß und in regelmäßiger Weise von der Konzentration abhängig. Beweist dies, daß ein großer Teil der Seife richtig gelöst ist, so wird das System in größeren Verdünnungen in anderem Sinne zweiphasig: die Fettsäure ist so schwer löslich, daß sie in Tröpfchen eine zweite Phase bildet; es tritt beim Behandeln von Palmitin- und Stearinseifen in der Wärme eine milchige Trübung der Flüssigkeit auf, und die Fettsäure läßt sich mit Toluol ausschütteln[4]). Auch in der

---

[1]) Siehe z. B. Neumann, Zeitschr. f. physiol. Chem. **45**, 216 (1905); Siegfried, Zeitschr. f. physiol. Chem. **45**, 252 (1905). Dort auch Hinweis auf frühere Arbeiten von Siegfried u. a.

[2]) Krafft u. Stern, Berl. Ber. **27**, 1747 u. 1755 (1894); Krafft u. Wiglow Berl. Ber. **28**, 2566 u. 2573 (1895); Krafft u. Strutz, Berl. Ber. **29**, 1328 (1896); Krafft, Berl. Ber. **32**, 1584 u. 1596 (1899.)

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **45**, 608 (1903).

[4]) Krafft u. Stern, Berl. Ber. **27**, 1752 (1894).

Digitized by Google

Kälte dürfte das Salz merklich hydrolysiert sein. In konzentrierter Lösung ist fraglos gleichfalls freie Fettsäure vorhanden, die aber voraussichtlich mit der Seife vereinigt die disperse Phase ausmacht. Noch eine weitere Mannigfaltigkeit wird dadurch hervorgerufen, daß sich diese Fettsäure mit fettsaurem Salz zusammen als feste Masse abscheidet, was man auf die Bildung eines sauren Salzes (z. B. $C_{16}H_{31}O_2Na \cdot C_{16}H_{31}O_2H$) zurückführt; allerdings ist die Zusammensetzung der abgeschiedenen Massen von Fettsäure und fettsaurem Salz so wechselnd, daß man an eine Adsorption von fettsaurem Salz oder dergl. zu denken geneigt ist.

Wenn man nun beachtet, daß das ölsaure Natrium sich dadurch von dem stearin- und palmitinsauren unterscheidet, daß es sich in der Kälte schon leichter löst und schwächer hydrolysiert ist, und ferner, daß die käuflichen Seifen aus Gemischen von diesen Salzen bestehen, so läßt sich vorstellen, was für komplizierte Systeme gewöhnliche Seifenlösungen sind; denn man hat neben OH'-ion und den Ionen der fettsauren Salze die kolloiden Salze, die suspendierten Fettsäuren und die sauren Salze zu unterscheiden. Es geht daraus hervor, daß man jedenfalls die Vorgänge an Seifenwasserlamellen nicht ohne Berücksichtigung der chemischen Prozesse wird erklären können (siehe S. 273 u. folg.).

Wichtig und charakteristisch für die Seifen ist nun noch, daß sie in absolutem Alkohol völlig normal gelöst sind und eine Siedepunktserhöhung geben, wie sie das einfache Molargewicht fordert[1]).

Verfolgt man die fettsauren Salze in der homologen Reihe nach aufwärts, so beginnt das eigentümliche Verhalten in wässeriger Lösung etwa bei der Laurinsäure. Krafft[2]) teilt auf Grund seiner Versuche nachfolgende Tabelle mit, die jedenfalls qualitativ ein sehr deutliches Bild der vorliegenden Verhältnisse gibt.

Tabelle 105.

Stoff	Teile Stoff auf 100 Teile H_2O	Scheinb. Molargewicht	Berechn. Molargewicht	Scheinb. Molargewicht / Berechn. Molargewicht
Natriumazetat $C_2H_3O_2Na$	0,9	50,5	82	0,6
Natriumkapronat $C_6H_{11}O_2Na$	3,5	72,8	138	0,52
Natriumnonylat $C_9H_{17}O_2Na$	3,4	144,1	180	0,8

[1]) Krafft, Berl. Ber. **32**, 1595 (1899).

[2]) Berl. Ber. **29**, 1329 (1896).

Digitized by Google

Tabelle 105. (Fortsetzung.)

Stoff	Teile Stoff auf 100 Teile H_2O	Scheinb. Molargewicht	Berechn. Molargewicht	Scheinb. Molargewicht / Berechn. Molargewicht
Natriumlaurinat $C_{12}H_{23}O_2Na$	3,3	474	222	2,13
Natriumpalmitat $C_{16}H_{31}O_2Na$	16,4	ca. 1000	278	4
Natriumpalmitat $C_{16}H_{31}O_2Na$	25	nähert sich ∞	278	nähert sich ∞
Natriumstearat $C_{18}H_{35}O_2Na$	27	„ „ „	306	„ „ „
Natriumoleat $C_{18}H_{33}O_2Na$	26,5	„ „ „	304	„ „ „

Interessant ist, daß umgekehrt das Salz einer hochmolekularen Base, z. B. das Hexadezylaminchlorhydrat $C_{16}H_{33}NH_2 \cdot HCl$, das Gegenstück zu einer Seife bildet: in wässeriger Lösung gibt es eine winzige Siedepunktserhöhung, verhält sich also wie ein Kolloid, in Alkohol dagegen die normale[1]).

Bei den wässerigen Lösungen organischer Farbstoffe finden sich wohl alle möglichen Fälle von Lösung[2]). Eine große Anzahl ist im Ultramikroskop völlig klar, diffundiert rasch und leicht durch Membrane und gibt dementsprechend ganz normale Siedepunktserhöhungen. Hierhin gehören z. B. Eosin, Methylenblau u. a. Dieser Gruppe gegenüber stehen jene Farbstofflösungen, die entschieden kolloid sind, im Ultramikroskop sich völlig in einzelne Teilchen auflösen lassen, sehr langsam diffundieren u. a. m. Dazu muß man Lösungen von Kongorot, Benzopurpurin u. a. m. zählen. Dazwischen liegen nun eine große Anzahl von Farbstofflösungen, die sich im wesentlichen wie normale verhalten, sehr merkliche Siedepunktserhöhungen geben, durch Membrane ziemlich rasch diffundieren usw., aber im Ultramikroskop meist neben der gefärbten, nicht weiter auflösbaren Flüssigkeit suspendierte Teilchen bergen. Bei vielen, z. B. der Pikrinsäure (Michaelis[3])), dürfte es sich um zufällige Verunreinigungen handeln, bei anderen (z. B. dem Fuchsin u. a. Michaelis) ist vorerst die Möglichkeit nicht auszuschließen, daß der Farbstoff wie bei den Emulsionskolloiden

[1]) Krafft, Berl. Ber. **29**, 1331 (1899).

[2]) Siehe hierüber Freundlich u. Neumann, Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide **3**, 80 (1908).

[3]) Virch. Arch. f. Anat. u. Physiol. **179**, 195 (1905).

Digitized by Google

zum Teil in einer zweiten Phase vorhanden ist. Viele von diesen zeigen, wie etwa die Seifen der mittleren Fettsäuren (Laurinsäure usw.), doch Molargewichte, die die einfachen um das Doppelte und Dreifache übersteigen. Andererseits sind sie stark dissoziert und leiten in regelmäßiger Weise den elektrischen Strom [1]). In der Tabelle V des Anhangs sind die wichtigsten bisher untersuchten Farbstoffe in diesen drei Gruppen aufgeführt.

In alkoholischer Lösung zeigen viele kolloide bez. semikolloide Farbstoffe, wie es auch bei den Seifen der Fall war, das einfache Molargewicht; so nach Krafft [2]) Fuchsin und Methylviolett.

Wie man aus der Tabelle V ausrechnen kann, ist die Größe des Molargewichts nicht allein maßgebend dafür, daß ein Farbstoff kolloid gelöst wird; so haben Eosin und Kongobraun nicht allzu verschiedene Molargewichte (724 u. 711) und gehören doch ganz verschiedenen Gruppen an. Immerhin zeichnen sich die kolloiden, direkten Baumwollfarbstoffe der Kongogruppe alle durch sehr hohe Molekulargewichte aus.

Die kolloiden Farbstofflösungen dürften oft als hydrophil anzusprechen sein. Hierauf deutet der Umstand, daß nach Krafft [3]) Benzazurin und Azoblau in konzentrierter Lösung schleimige Massen sind, und daß sie doch recht merklich diffundieren. So wird ein Agar-Agarwürfel von dem kolloiden Anilinblau gleichmäßig durchtränkt, und der Farbstoff läßt sich ohne Mühe auswaschen (Buxton Teague [4]). Andererseits deutet die Tatsache, daß Kongorotlösung durch Salze in nicht allzu hoher Konzentration ausgeflockt wird, und zwar der negativen Natur entsprechend vor allem stark durch mehrwertige Kationen, entschieden dafür, daß die elektrische Ladung für die Beständigkeit von Einfluß ist. Der elektrische Ladungssinn ist im allgemeinen positiv oder negativ, je nachdem die Farbstoffe selbst Kationen oder Anionen bilden. Bei den in Tabelle V, c angeführten Farbstoffen überwiegt durchaus der Säurecharakter; sie sind alle negativ.

Es ist von Wichtigkeit, daß auch viele in der ersten und zweiten Gruppe aufgezählte Farbstoffe in Lösung leicht in kolloide Lösungen übergeführt werden können. Dies rührt daher, daß einmal sehr oft die freie Farbbase oder -säure schwer löslich ist und zunächst in amorpher Form abgeschieden wird, dann daß auch

---

[1]) Siehe u. a. Hantzsch, Berl. Ber. **33**, 278 (1900).
[2]) Berl. Ber. **32**, 1610 (1899).
[3]) Berl. Ber. **32**, 1621 (1899).
[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 481 (1907).

Digitized by Google

hochmolekulare Verbindungen, z. B. der Farbbase mit Fettsäuren schwer löslich sind und leicht in amorpher Form entstehen.

Michaelis[1]) erwähnt folgende Versuche: eine Fuchsinlösung, die nur wenige Submikronen unter dem Ultramikroskop zeigt, wird praktisch völlig auflösbar, wenn man durch Zusatz von Anilin die Farbbase in Freiheit setzt. Eine optisch klare, wässerige Nilblaulösung wird beim Versetzen mit Alkali rot von der freien Nilblaubase; die rote Lösung läßt unter dem Ultramikroskop bloß Submikronen neben farbloser Flüssigkeit erkennen.

Eine große Reihe anderer Verbindungen der Farbstoffe sind schwer löslich und leicht amorph, geben also die Möglichkeit, die Farbstofflösung in ein Sol umzuwandeln. Krafft[2]) erwähnt als solche Stoffe z. B. das laurin- und ölsaure Rosanilin.

Auch einige andere Wege, auf denen Michaelis Farbstoffsole aus richtigen Lösungen gewann, sind von Interesse. Salzt man eine verdünnte Fuchsinlösung mit reichlichem Kochsalz in der Wärme aus und kühlt rasch ab, so ist die Lösung anscheinend unverändert bis auf eine mehr rotviolette bis zyanblaue Farbe im durchfallenden Licht; im Ultramikroskop erweist sie sich aber jetzt im Gegensatz zu früher als völlig auflösbar.

Wie man eine Mastixemulsion erhalten kann, indem man eine alkoholische Mastixlösung in Wasser gießt, so kann man auch Sole von wasserunlöslichen Farbstoffen gewinnen, indem man ihre alkoholischen Lösungen zu Wasser mischt. Michaelis hat z. B. so das Sol des Scharlach R. und des Indophenols hergestellt.

Es wären jetzt noch die Gerbstoffe, Glukoside (Saponin usw.) zu besprechen. Da man hier im wesentlichen ähnliche Verhältnisse wie bei den Farbstofflösungen finden dürfte, so soll hierauf nicht näher eingegangen werden; wahrscheinlich sind die Lösungen durchweg kolloider als bei den Farbstoffen. Eine wässerige Tanninlösung kann man jedenfalls durchaus zu den Emulsionskolloiden rechnen: die Gefrierpunktserniedrigung beträgt nur einige Tausendstel Grad, sie dialysiert nicht und ist trübe. In Eisessig ist das Tannin wieder normal gelöst und ergibt eine Gefrierpunktserniedrigung, die dem Molargewicht entspricht[3]).

Über Emulsionskolloide in nichtwässerigen Lösungen ist wenig bekannt. Grahams alkoholische Kieselsäuresole wurden schon

---

[1]) loc. cit. S. 439.

[2]) Berl. Ber. **32**, 1617 (1899).

[3]) Paternò, Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 457 (1889).

Digitized by Google

S. 415 erwähnt. Ganz eigentümliche Sole beschrieb kürzlich Neuberg[1]): er leitete CO_2 in methylalkoholische Lösungen von CaO, BaO, MgO und erhielt zähe Lösungen der Karbonate, die zu Gelen eintrockneten und sich mit allen möglichen organischen Flüssigkeiten (Chloroform, Benzol, Äther) mischen ließen. Schwefelsäure und Phosphorsäure fällten aus diesen Solen gelatinöse Sulfate und Phosphate.

Die Abscheidung kolloid gelöster Stoffe an Oberflächen.

Mehrfach im Laufe der vorangehenden Betrachtungen (S. 77 u. folg., 142—143) wurde auf die festen oder zähen Häutchen eingegangen, die sich auf Flüssigkeitsoberflächen bilden. Sie treten ja bei Lösungen auf, die man als nur wenig kolloid ansehen darf, z. B. Fuchsinlösung; es konnte an ihnen die Gültigkeit des Adsorptionsgesetzes für die Grenzfläche flüssig-gasförmig nachgewiesen werden, wie ihr Auftreten auch für die Erklärung der Schaumbeständigkeit herangezogen wurde (siehe S. 303—304).

Es ist aber zu beachten, daß die kolloide Natur der Lösung, oder richtiger die Fähigkeit des gelösten Stoffes, in einen anderen überzugehen, der kolloide Lösungen gibt, häufig wichtig zu sein scheint. Bei den auf S. 78 besprochenen Farbstofflösungen (Fuchsin, Methylviolett) ist die Natur des an der Oberfläche entstehenden festen Stoffes nicht bekannt; es wäre aber keineswegs ausgeschlossen, daß es sich um denselben Stoff handelt, der in Submikronen stets vorhanden zu sein scheint (siehe Tabelle V des Anhangs).

Bei den Peptonhäutchen (S. 142) brauchte man nicht nach einem neuen Stoff zu suchen. Die Oberflächenspannung wird durch das Pepton erniedrigt, es reichert sich an der Oberfläche an, und da eine konzentrierte Peptonlösung gallertartig wird, entsteht ein festes Häutchen. Allerdings sind dessen Eigenschaften nach Metcalf[2]) in so deutlicher Weise von denen des Peptons verschieden, daß es doch wahrscheinlich ist, daß das Pepton Umwandlungen in noch festere Stoffe erfährt.

Nun zeigen eine große Zahl von Emulsionskolloiden und Semikolloiden diese Fähigkeit, feste oder auch nur zähe Häutchen an der Oberfläche zu geben; es sind solche, die die Oberflächenspannung erniedrigen, deshalb sich an der Oberfläche anreichern und dann dort

[1]) Ber. d. Berl. Akad. d. Wissensch. **45**, 820 (1907); ferner Neuberg und Neimann, Biochem. Zeitschr. **1**, 166 (1906); Neuberg und Rewald, Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. **2**, 321 u. 354 (1908).

[2]) loc. cit. S. 76.

Digitized by Google

feste Häutchen bilden, entweder weil sie in konzentrierter Lösung gallertartig erstarren, oder weil an der Oberfläche ihre Umwandlung in neue, feste Stoffe begünstigt wird. Bisher wurde nur die Existenz fester Häutchen bei der Oberflächenfestigkeit bezw. -zähigkeit und der Schaumbeständigkeit berücksichtigt. Sie äußert sich nun auch noch darin, daß man vielfach den kolloid gelösten Stoff von der Flüssigkeit trennen kann, indem man die Flüssigkeit zu Schaum schüttelt und die an den Schaumzellen aufgehäuften festen Massen entfernt. Ramsden[1]) hat zuerst darauf hingewiesen, daß man so durch bloßes Schütteln das Eiweiß aus seinem Sol entfernen kann, und daß dies abgeschiedene Eiweiß dabei unlöslich wird. Hieraus folgt, daß das Unlöslichwerden des Eiweißes eine Reaktion ist, die an der Oberfläche begünstigt wird. Der genannte Forscher steht durchaus auf dem Boden der oben gegebenen Erklärung dieser Vorgänge. Er hat an einer großen Reihe qualitativer Versuche gezeigt, daß Bildung fester Massen, Oberflächenfestigkeit und Schaumbeständigkeit durchaus parallel gehen, und zwar bei den verschiedensten Eiweißsolen, Seifen-, Saponin- und Farbstofflösungen usw. Es sind meist solche, die nach S. 394 die Oberflächenspannung gegen Luft vermindern.

Allerdings sind auch einige Suspensionen von Kohle, Schwefel u. a. darunter, von denen man nicht erwarten möchte, daß sie die Oberflächenspannung gegen Luft herabsetzen. Bedenkt man aber, wie winzige Stoffmengen dazu nötig sind, um einen Stoff schlecht benetzbar zu machen, wie ferner dank der Oberflächenspannung eine mit einem Pulver bestreute Oberfläche durchaus feste Eigenschaften gewinnt, so ist dies nicht weiter merkwürdig.

Ramsden beobachtete auch, daß bei Gemischen mehrerer Stoffe derjenige vor allem in die Oberfläche geht, welcher die Spannung am stärksten erniedrigt, wie das bei der Adsorption von Gemischen zutrifft (siehe S. 164). Seine Versuche sind nicht quantitativ, aber es darf z. B. als sicher gelten, daß Saponin die Oberflächenspannung des Wassers stärker erniedrigt als Eiweiß; in der Tat bestand das Oberflächenaggregat im wesentlichen aus Saponin. Ähnliches ergab sich in anderen Fällen.

Da ein Stoff, der die Oberflächenspannung des Wassers gegen Luft erniedrigt, sie auch meist gegen andere flüssige Phasen herab setzt, so muß auch dort die Anhäufung des festen Stoffes, die

[1]) Arch. f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt., 1894 S. 517; Zeitschr. f. physik. Chem. **47**, 336 (1904).

Digitized by Google

Bildung der Häutchen statthaben; Winkelblech[1]) beobachtete dies beim Schütteln der Sole der Gelatine, des Eiweiß u. a. mit Benzin, Benzol u. a. und benutzte die Erscheinung zum qualitativen und quantitativen Nachweis der kolloid gelösten Stoffe.

Die Einwirkung von Solen aufeinander.

Die gegenseitige Einwirkung verschiedener Sole bedingt eine Reihe bemerkenswerter Vorgänge, die zu den bestuntersuchten der ganzen Kolloidchemie gehören.

Zunächst sei die Wechselwirkung zweier Suspensionskolloide betrachtet. Die Untersuchungen von Neisser und Friedemann[2]) und Biltz[3]), denen einige ähnliche Beobachtungen vorausgegangen waren, führten zunächst zu dem Satz, daß gleichsinnige geladene Sole sich nicht merklich beeinflussen, entgegengesetzt geladene sich ausfällen. So wurden die negativen Sole des Platins, Selens, Cadmium-, Arsen- und Antimontrisulfids durch die positiven des Eisen-, Aluminium-, Chrom-, Thorium-, Zirkon- und Cerihydroxyds ausgeflockt, während die verschiedenen Hydroxydsole beim Vermischen keine Änderung zeigten; auch die negativen Sole blieben beim Vermengen stabil bis auf einige Ausnahmen beim Selensol, die sich aber auf chemische Reaktionen zurückführen ließen.

Die gegenseitige Flockung der Suspensionskolloide hat durchaus den Charakter ihrer Ausfällung durch Elektrolyte. Wie dort dynamische Vorgänge wesentlich sind (siehe S. 348—349), so auch hier; Biltz[4]) erwähnt z. B., daß es einen Unterschied macht, ob man das eine Sol rasch zum anderen gibt oder portionsweise. Die nachfolgenden Versuche beziehen sich stets auf rasches Vermischen.

Sehr charakteristisch ist die Abhängigkeit der Fällungswirkung vom Gehalt des Sols. Setzt man zu einer gegebenen Menge eines Sols von gegebenem Gehalt gleiche Mengen eines anderen, entgegengesetzt geladenen von wechselndem Gehalt, so findet man, daß sowohl bei sehr kleinem wie bei sehr großem Gehalt praktisch nicht geflockt wird, während bei einem mittleren Gehalt die Ausfällung mehr oder minder vollständig ist. Die nachfolgende Tabelle, die Versuchen von Biltz entnommen ist, gibt hiervon ein Bild.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 1953.
[2]) Münch. medizin. Wochenschrift 1903, No. 11.
[3]) Berl. Ber. **37**, 1095 (1904).
[4]) Berl. Ber. **37**, 1104 (1904).

Digitized by Google

Tabelle 106.

Antimontrisulfidsol gegen Eisenhydroxydsol.

Je 2 ccm Antimontrisulfidsol 5,6 mg Sb_2S_3 enthaltend; je 13 ccm Eisenhydroxydsol variablen Gehalts.

Fe_2O_3 mg	Beobachtete Erscheinungen direkt nach dem Mischen	nach 1 Stunde
0,8	gelb, trübe, homogen	nahezu homogen
3,2	geringe Flocken, Flüssigkeit gelb	unverändert
4,8	Flocken, Flüssigkeit gelblich	Flüssigkeit spurenweise gelblich
6,4	völlige Fällung	völlige Fällung
8,0	langsames Absetzen von Flocken, Flüssigkeit gelb	völlige Fällung
12,8	trübe, aber homogen	geringe Fällung
20,8	trübe, aber homogen	homogen.

Fig. 66 b, S. 463, gibt eine graphische Darstellung, in der die in einer gegebenen Zeit ausgefällten Mengen in einem beliebigen Maße als Ordinaten, die Gehalte des einen Sols als Abscissen aufgetragen sind.

Die verschiedensten Kombinationen, die Biltz prüfte, verhielten sich analog, nur waren die optimalen Fällungswerte von Sol zu Sol verschieden. Man findet aber angenähert die gleiche Folge von Fällungswerten, an welchem Gegensol man sie auch messen mag. So führt Biltz folgende Tabelle an:

Tabelle 107.

1,4 mg Gold werden völlig gefällt von

CeO_2	Fe_2O_3	ThO_2	ZrO_2	Cr_2O_3	Al_2O_3
4	3	2,5	1,6	0,3	0,1—0.2 mg

28 mg Antimontrisulfid werden völlig gefällt von

Fe_2O_3	ThO_2	CeO_2	ZrO_2	Cr_2O_3	Al_2O_3
32	20	11	6,5	3,0	2,0 mg

24 mg Arsentrisulfid werden völlig gefällt von

Fe_2O_3	ThO_2	CeO_2	ZrO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3
13	6	4	2	2	0,5

Noch eine Eigenschaft kennzeichnet den Fällungsvorgang: hat man den optimalen Fällungswert überschritten, das zweite Sol also im Überschuß zugesetzt, so erweist sich das Sol als entgegengesetzt geladen, worauf Billiter[1]) zuerst aufmerksam machte;

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, 142 (1905).

Digitized by Google

im Gebiet A—B der Fig. 66b ist das eisenhydroxydhaltige Arsentrisulfidsol wie sonst negativ, im Gebiete C—D, wo ein Überschuß an Hydroxyd vorhanden ist, wandert die ganze disperse Phase zum negativen Pol, das Sol ist positiv. Zur Illustration mag eine Versuchsreihe Billiters dienen:

Tabelle 108.

Fällung von Arsentrisulfidsol durch Eisenhydroxydsol.

mg Fe_2O_3 in 10 ccm des Gemisches	mg As_2S_3 in 10 ccm des Gemisches	Bemerkungen
0,61	20,3	Trübung wandert z. Anode.
6,08	16,6	Sofort Fällung, Rest wandert zur Anode.
9,12	14,5	Nahezu vollständ. Ausfällung.
15,2	10,4	Sofort Fällung, Rest wandert zur Kathode.
24,3	4,14	Nach einiger Zeit feine Trübung, wandert z. Kathode.
27,4	2,07	Keine Änderung, die Mischung wandert zur Kathode.

Die ausgefällten Flocken enthalten stets beide Stoffe in wechselndem Verhältnis; ein strengerer gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen dem Gehalt des einen Stoffes in den Flocken und den im zurückbleibenden Sol möchte schwer aufzudecken sein. Da es sich um dynamische Wirkungen handelt, nicht um reine Gleichgewichte, dürfte die Schnelligkeit des Vermengens u. dergl. zu stark in Frage kommen.

Diese gegenseitige Fällung von Suspensionskolloiden läßt sich unschwer auf Grund der auf S. 346 u. folg. entwickelten Anschauungen erklären. Vermengt man zwei Sole entgegengesetzter Ladung, so ist die Flüssigkeit im ersten Augenblick erfüllt mit Teilchen zweierlei Art, die sich in lebhafter Brownscher Bewegung befinden. Nähern sich zwei ungleichartige Teilchen hinreichend, so stoßen sie sich nicht ab, wie es bei gleichartigen der Fall wäre, sondern die entgegengesetzte Ladung begünstigt das Durchbrechen der letzten Flüssigkeitshaut sehr. Es bilden sich so immer größere und größere Teilchen, die beide Stoffe enthalten. Natürlich ist keineswegs ausgeschlossen, daß neben dieser elektrischen Adsorption eines Kolloids die gewöhnliche eine Rolle spielt, aber bei den ausgesprochenen Suspensionskolloiden dürfte dies kaum eintreten

Digitized by Google

(siehe S. 313); allerdings sind die Hydroxydsole, die hier schon betrachtet wurden, Übergangsstufen zu den Emulsionskolloiden.

Sind die Teilchen des einen Sols stark im Überschuß, so werden die in geringer Zahl vorhandenen des anderen bald dank der elektrischen und gewöhnlichen Adsorption umhüllt sein und so unschädlich gemacht: es nähern sich jetzt nur praktisch gleichartige Teilchen. Ob dies gelingt, hängt offenbar davon ab, wie rasch die im Unterschuß vorhandenen Teilchen unschädlich gemacht werden, ob die Flocken nicht schon zu groß geworden sind, daß ihre Brownsche Bewegung behindert ist und sie ausfallen u. dergl. m. Der Wanderungssinn muß sich, was wohl einleuchtend ist, bei Zugabe eines Überschusses des einen Sols umkehren. Will man die Flockung umgehen, so ist es, wie Biltz[1]) schon hervorhebt, besonders wichtig, das überschüssige Sol rasch zuzugeben; beim langsamen Zusetzen durchläuft man ja das Gebiet, in dem das Mengenverhältnis der Teilchen der Fällung günstig ist.

Die Lage des optimalen Fällungswertes ist nicht so leicht anzugeben. Es dürfte hier, wie bei der Fällung durch Elektrolyte, die völlige Neutralisation, also die Gleichheit der Gesamtladung beider disperser Phasen der Flockung sehr zum Vorteil sein. Ferner ist es aber sicher von Bedeutung, daß die Zahl der verschiedenartigen Teilchen möglichst gleich groß ist, damit keine Sorte im Überschuß sei. Jedenfalls folgt hieraus, daß, wenn das eine Sol nach Menge und Gehalt (also auch nach der Größe der Ladung) gegeben ist, nur die Teilchenzahl und -ladung des anderen in Betracht kommt. Sind die Fällungswerte eindeutig durch diese gegeben, so muß man die gleiche Reihenfolge der fällenden Sole erhalten, gleichgültig, welches das konstant gehaltene Gegensol ist; dies hat ja Biltz gefunden. Da man die Teilchenzahl eines Sols und seine Ladung (siehe S. 357) bestimmen kann, so wäre eine Messung optimaler Fällungswerte mit Solen, die in dieser Richtung bekannt sind, von Interesse.

Daß tatsächlich die Teilchen verschiedener Sole zusammentreten, wurde von Michaelis und Pincussohn[2]) mit dem Ultramikroskop direkt nachgewiesen. Sie verwandten eine Mastixsuspension, deren Teilchen im Ultramikroskop weiß erschienen, neben einer Indophenolsuspension, deren Teilchen unter den gleichen Umständen rot aussahen. Setzte man nun zu der Indophenolsuspension zunehmend mehr vom Mastixsol zu, so wurden die roten Indophenolteil-

[1]) loc. cit. S. 444, Anm. [4]).

[2]) Biochem. Zeitschr. 2, 251 (1906—1907).

Digitized by Google

chen unter dem Ultramikroskop immer spärlicher, und von einem bestimmten Mastixgehalt an waren nur noch weiße Teilchen zu sehen. Ferner ergab sich, daß beim Mischen zweier Sole, die für sich etwa gleich viel Teilchen enthielten, die Zahl derselben abnahm: ein weiteres Zeichen dafür, daß sie sich vereinigt hatten. Auch die Kataphorese bestätigte das optische Ergebnis: das Mastix-Indophenolgemisch, das nur weiße Teilchen unter dem Ultramikroskope hatte erkennen lassen, wanderte zur Anode, wie die Teilchen eines reinen Mastixsols, während das Indophenol für sich zur Kathode wandert.

Über die Wechselwirkung zweier Emulsionskolloide läßt sich wenig allgemeines sagen. Ihr Ladungssinn ist selten so eindeutig bestimmt, wie es bei den Suspensionskolloiden der Fall ist; nicht nur daß $H^{\cdot}$- oder OH'-ion positive oder negative Ladung bedingen, die Reaktion des Sols (z. B. beim Eiweiß) kann ja sogar durch den Zusatz fremder Stoffe stark beeinflußt werden (siehe S. 429). Die Adsorption spielt eine viel größere Rolle, und schließlich ist bei der großen Reaktionsfähigkeit der meisten Emulsionskolloide eine chemische Reaktion im gewöhnlichen Sinne oft nicht von der Hand zu weisen.

Überblickt man die vorliegenden Erscheinungen, ohne auf Einzelheiten einzugehen, so ist eine Ähnlichkeit mit der gegenseitigen Fällung von Suspensionskolloiden nicht zu verkennen; man findet vor allem wieder das optimale Fällungsverhältnis, während je bei Überschuß des einen Sols nicht geflockt wird. Es entspricht dem amphoteren Charakter vieler Emulsionskolloide, daß sowohl vorwiegend basische wie vorwiegend saure Sole sie ausfällen. So werden Eiweißsole nach den Untersuchungen von Friedemann und Friedenthal bezw. von Friedemann[1]) sowohl durch das basische Histonsol (Eiweißstoff) wie durch die sauren Nucleïn-, Kieselsäure- und Molybdänsäuresole geflockt, und zwar sind, wiegesagt, allzu kleine wie allzu große Konzentrationen unwirksam. Es deutet dies wieder darauf hin, daß der überschüssige Stoff den andern umhüllt. Wie verwickelt die Fällungsverhältnisse sind, geht aber daraus hervor, daß ein und dasselbe Salz die optimale Fällungskonzentration je nach dem Gehalte der Sole nach oben wie nach unten verschieben kann (Friedemann)[2]). Es ist eine solche Ver-

[1]) Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Therap. **3**, 73 (1906).
[2]) Archiv f. Hygiene **55**, 361 (1906).

Digitized by Google

wickeltheit kaum merkwürdig, wenn man bedenkt, wie sehr das Aussalzen der Emulsionskolloide durch Elektrolyte der Aufklärung bedarf (siehe S. 409 u. folg., 424 u. folg.).

Daß die gegensätzliche Ladung auch bei den hydrophilen Solen wichtig ist, folgt u. a. aus einem Versuch, den Whitney und Blake[1]) anführen: bei der Kataphorese eines Gelatinesols wandert die Gelatine von beiden Polen fort, weil sie an dem positiven durch $H^{\cdot}$-ion positiv, an dem negativen durch OH'-ion negativ geladen wird, und sie flockt dann in der Mitte des Versuchsrohres aus.

Zu der Fällung des Eiweißes durch Kieselsäure u. ä. verdient noch hinzugefügt zu werden, daß Mylius[2]) diesen Vorgang als kennzeichnend für eine Gruppe hochkomplexer Säuren angesehen hat, die möglicherweise alle als Semikolloide betrachtet werden können. Er hat z. B. die Umwandlung der diffundierenden Kieselsäure in die nichtdiffundierende mit Hilfe dieser Reaktion verfolgt.

Um zu beleuchten, wie mannigfache Verhältnisse sonst noch vorliegen, mag eine Angabe von Beijerinck[3]) erwähnt werden, wonach sich ein (nach bestimmter Vorschrift hergestelltes) Stärkesol mit einem Gelatinesol nicht mischt, selbst in der Siedehitze nicht; es bildet sich eine Emulsion, die sich beim Stehen in zwei Phasen trennt. Dies ist jedenfalls ein Zeichen, wie stark der Charakter einer Lösung bei den hydrophilen Solen schon ausgesprochen ist. Ein Gelatinesol ließ sich dagegen mit einem Agar-, Gummi- oder Dextrinsol mischen, ebenso wie ein Stärkesol mit diesen letzteren mischbar war.

Hier sei dann noch einer Untersuchung von Dreaper und Wilson[4]) gedacht, die das Verhalten von Eiweiß- und Gelatinesolen gegen Gerb- und Gallussäure studiert haben.

Auch bei der Einwirkung von Emulsionskolloiden auf Suspensionskolloide läßt sich Allgemeingültiges vorerst schwer aussagen. Friedemann[5]) fand bei dem Vermengen von Eiweißsolen mit hydrophoben Solen sowohl bei positiven wie negativen optimale Fällungszonen, die durch Salzzusatz verschoben wurden. Bei Gelatinesolen fand Billiter[6]), daß sie negative Sole (Arsen- und Antimontrisulfid) in gewissem Konzentrationsverhältnis deutlich trüben, Eisenhydroxydsol dagegen unbeeinflußt lassen.

[1]) Journ. Amer. chem. Soc. **26**, 1380 (1904).
[2]) Berl. Ber. **36**, 775 (1903).
[3]) Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. **2**, (II) 698 (1896).
[4]) Proc. chem. Soc. **22**, 70 (1906), bezw. Journ. Soc. Chem. Ind. **25**, 515 (1906).
[5]) loc. cit. S. 448.
[6]) Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, S. 146 (1905).

Digitized by Google

Und doch läßt sich eine allgemeine Gesetzmäßigkeit für bestimmte Fälle herausschälen. Ist das Emulsionskolloid im Überschuß, so wird es die Teilchen des Suspensionskolloids dank des Umstands, daß seine Teilchen merklich adsorbiert werden (siehe S. 394), umhüllen. Die Eigenschaften des Solgemisches werden, wie es in den oben erwähnten Fällen schon zutraf, durch das überschüssige Sol bestimmt. Da sich nun die Emulsionskolloide wesentlich dadurch von den Suspensionskolloiden unterscheiden, daß sie gegen Elektrolyte unempfindlicher sind, so wird das Solgemisch auch erst bei wesentlich höheren Konzentrationen gefällt als das reine Suspensionskolloid. Man hat deshalb das überschüssige Emulsionskolloid als Schutzkolloid bezeichnet. Friedemann[1]) macht aber mit Recht darauf aufmerksam, daß es nicht nur auf die Natur des Kolloids, sondern auch auf das Konzentrationsverhältnis ankommt, und daß bei sehr geringem Gehalt desselben auch eine Fällung bezw. fällungsbegünstigende Wirkung eintreten kann.

Besonders deutlich tritt der Einfluß des Schutzkolloids bei den Metallsolen hervor, da sie meist von vornherein nur sehr kleine Gehalte haben, es also nur geringer Mengen des Emulsionskolloids bedarf. Nachdem schon Lottermoser und v. Meyer[2]) darauf hingewiesen hatten, daß Eiweiß Silbersole vor der Fällung durch Elektrolyte schützt, untersuchte Zsigmondy[3]) das Verhalten verschiedener hydrophiler Sole gegen seine kolloide Goldlösung. Er stellte die Versuche so an, daß er wechselnde kleine Mengen des Emulsionskolloids (0,1 — 1 ccm) mit 10 ccm eines Goldsoles rasch vermengte (Gehalt des letzten etwa 0,05 — 0,06 g i. L.) und dann 1 ccm einer NaCl-Lösung zusetzte (Dichte 1,07, also etwa doppeltnormal); es wurde die Menge Emulsionskolloid in Milligrammen bestimmt, die gerade verhindert, daß die rote Farbe des Goldsols in Blau umschlägt (siehe S. 363). Diese Menge bezeichnete Zsigmondy als die Goldzahl des Emulsionskolloids, eine Größe, die sich gut eignet, um verschiedene hydrophile Sole zu kennzeichnen oder um Änderungen in den Eigenschaften derselben zu verfolgen.

Wie kräftig der Schutz ist, geht daraus hervor, daß von den sehr wirksamen Kolloiden etwa 0,01 Milligramm 0,6 Milligramm Gold gegen eine NaCl-Lösung, die 200 Millimol i. L. enthält,

[1]) Arch. f. Hygiene **15**, 376 (1906).

[2]) Journ. f. prakt. Chem. **56**, 242 (1897).

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **40**, 697 (1901); Zsigmondy u. Schulz, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **3**, 137 (1902).

Digitized by Google

schützen. Nun genügen schon etwa 2 Millimol i. L., um das Goldsol in ungefähr 2 Stunden völlig zu fällen (es verhält sich wenig anders als das Pt-Sol S. 352) und noch 10—100 mal weniger, um die Farbe von rot in blau umschlagen zu lassen.

Die nachfolgende Tabelle, die aus einer von Zsigmondy angeführten ausgezogen ist, läßt erkennen, wie stark sich die Goldzahlen verschiedener Emulsionskolloide unterscheiden.

Tabelle 109.

Kolloid	Goldzahl	Bemerkungen
Gelatine	0,005—0,01	
Kaseïn	0,01	durch einige Tropfen NH_3 gelöst
Albumin aus Eiern	0,1—0,2	Handelssorte
Gummi arabicum	0,15—0,25	
Tragant	ca. 2	„
Dextrin	10—20	„
Kartoffelstärke	25	
Stearinsaures Natrium	10	bei 60° zugesetzt
„ „	0,001	in der Siedehitze zugesetzt
Ölsaures Natrium	0,4—1	

Peptonlösungen sind so wenig kolloid, daß sie gar nicht mehr schützen [1]). Dagegen zeichnen sich die auf S. 436 erwähnten Protalbin- und Lysalbinsäure durch ihre ungewöhnliche Fähigkeit aus, die verschiedensten, fein verteilten Stoffe kolloid in Lösung zu halten. Paal [2]) hat eine große Anzahl Sole der Metalle, Metalloxyde und -hydroxyde, einiger Salze, des Selens und Tellurs mit ihrer Hilfe dargestellt, die unempfindlich gegen Elektrolyte sind, beim Erhitzen und Gefrieren unverändert bleiben, zu Lamellen eintrocknen, die sich leicht in schwach alkalischem Wasser lösen und diese Eigenschaft lange Zeit bewahren. Man erkennt wieder, wie sehr die Eigenschaft des Emulsionskolloids überwiegt.

Bezüglich der Herstellung dieser Sole sei folgendes erwähnt: die genannten Säuren geben mit Schwermetallen Salze in der Form von käsigen Flocken, die sich in den fixen Alkalien lösen. Bei der Dialyse diffundiert nur Alkali, die dunkel gefärbte Flüssigkeit muß

[1]) Neumann, Zeitschr. f. physiol. Chem. **45**, 223 (1905).

[2]) Paal, Berl. Ber. **35**, 2206 (koll. Ag_2O), 2219 (koll. HgO), 2224 (koll. Ag), 2236 (koll. Au) (1902); Paal u. Amberger, Berl. Ber. **37**, 124 (1904), **38**, 1398 (1905) (koll. Pt-Metalle); Paal u. Voß, Berl. Ber. **37**, 3862 (1904) (koll. Silbersalze); Paal u. Koch, Berl. Ber. **38**, 526 (koll. Se), 534 (koll. Te) (1905); Paal u. Leuze, Berl. Ber. **39**, 1545 (koll. CuO), 1550 (koll. Cu) (1906).

Digitized by Google

ihrem ganzen Verhalten nach als Sol des Metalloxyds bezw. -hydroxyds angesehen werden. Durch Reduktion mit Hydrazin, — unter Umständen genügt auch Erwärmen des Sols, da die genannten Säuren als Reduktionsmittel dienen können, — gewinnt man dann die Metallsole. Auch Sole von verschiedenen Metallsalzen (Silberkarbonat, -phosphat u. a.), von Palladiumwasserstoff u. a. lassen sich durch geeignete Kunstgriffe erhalten.

Überraschend ist die geringe Menge organischer Substanz, die genügt, um große Mengen Metall kolloid löslich zu machen. Paal stellte mit lysalbinsaurem Natrium ein Silbersol her, das er mit Essigsäure fällte (Essigsäure fällt auch reine Sole der Lysalbinsäure). Das Ausgefällte, im Exsikkator getrocknet, bestand aus metallischen, schweren, grünschimmernden Körnern, die 93% Silber enthielten und sich doch noch in verdünnter NaOH lösten; allerdings hatten sie nach zwei Jahren diese Fähigkeit weitgehend verloren[1]). Durch erneuten Zusatz von lysalbinsaurem Natrium konnte in einem anderen Falle völlige Löslichkeit wieder hergestellt werden, nachdem durch mehrfache Ausfällung die Flocken allzusehr an Schutzkolloid verarmt waren[2]).

Paal und Leuze[3]) gelang es auch, durch Reduktion von protalbin- bezw. lysalbinsäurehaltigen CuO-Solen mit Hydrazinhydrat rote Kupfersole zu erhalten, die durchaus dem roten Kupferrubinglas in der Farbe glichen und beim Konzentrieren bezw. Fällen zuerst in die blaue Form übergingen (siehe Tabelle IV des Anhangs); sie ähnelten also in ihrem Verhalten durchaus den Goldsolen[4]).

Die Beständigkeitsbedingungen der mit Hilfe von Schutzkolloiden hergestellten Sole sind notwendig sehr verwickelt; die Beständigkeit hängt zunächst vom Gehalt an Schutzkolloid ab und

---

[1]) Berl. Ber. **35**, 2234 (1902).

[2]) Berl. Ber. **35**, 2235 (1902).

[3]) Berl. Ber. **39**, 1550 (1906).

[4]) Es sei noch erwähnt, daß Möhlau u. Zimmermann [Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. **2**, 25 (1903)] mit Hilfe des lysalbinsauren Natriums ein Indigosol herstellten. Auch Organosole mit Schutzkolloiden sind bekannt. Bei der Einwirkung von Chloressigsäureester auf Natriummalonsäureester in Benzol beobachtete Michael [Berl. Ber. **38**, 3217 (1905)] das Auftreten einer gelbroten, trüben Flüssigkeit, die auf Wasserzusatz kristallinisches NaCl fallen ließ. Paal [Berl. Ber. **39**, 1436 u. 2859 (1905)] machte es sehr wahrscheinlich, daß es sich um ein Kochsalzsol in Benzol handle, in dem der Äthenyltrikarbonsäureester, der sich bildet, bezw. ein Zersetzungsprodukt desselben als Schutzkolloid wirkt; er stellte auf ähnlichem Wege eine kolloide Lösung des NaBr in Benzol dar.

Digitized by Google

wächst mit dessen Zunahme [1]). Quantitative Versuche über die fällende Wirkung von Salzen an einer Reihe von Solen, von solchen mit einem hohen Schutzkolloidgehalt an bis zu den praktisch reinen, sind leider noch nicht angestellt worden. Jedenfalls hat man es bei einem hohen Gehalt mit Emulsionskolloiden zu tun, die durch Elektrolyte schwer gefällt werden [2]), während man sich bei Abnahme desselben mehr und mehr den Suspensionskolloiden nähern wird.

Einige quantitative Versuche an Paalschen Goldsolen hat Reissig [3]) ausgeführt. Zunächst fand er wieder, daß dynamische Vorgänge bei der Fällung durch Elektrolyte eine Rolle spielen: ein Tropfen normale Salzsäure bewirkte in einigen Tagen völlige Ausflockung, bei Zusatz von zehn Tropfen einer 0,1-normalen Salzsäure konnten nach 16 Tagen noch Teilchen unter dem Ultramikroskop gezählt werden (siehe dazu S. 349 u. S. 431).

Das Verhalten des Sols der fällenden Wirkung der Salzsäure gegenüber erinnert sonst sehr an das Verhalten des Kieselsäuresols (siehe S. 410). Bei kleinem Salzsäurezusatz wird ein Maximum der Beständigkeit erreicht, und bei dieser H·ionkonzentration ist das Sol elektrisch neutral, während es bei kleinem Gehalt zum positiven, bei größerem zum negativen Pol wandert. Da die Protalbin- und Lysalbinsäure wie die Kieselsäure amphoteren Charakter haben, so hat es den Anschein — worauf Reissig schon hindeutet — als ob dieser Umstand Bedingung dafür sei, daß ein lyophiles Sol gerade im Neutralitätspunkt am beständigsten ist. Leider ist das Säurebindungsvermögen der erwähnten Stoffe nicht bekannt, so daß man nicht erkennen kann, ob der zum Erreichen des elektrischen Neutralitätspunktes nötige Säureüberschuß gerade zum chemischen Neutralisieren der genannten amphoteren Stoffe genügt.

Die mit protalbin- und lysalbinsaurem Salze als Schutzkolloiden hergestellten Sole sind besonders eingehend untersucht worden. Es lassen sich aber auch mit Hilfe der verschiedensten Eiweißstoffe auf ganz ähnlichem Wege die verschiedensten metallreichen Sole gewinnen; die in der Medizin benutzten Sole sind z. T. derartige Gebilde mit den mannigfachsten Eiweißarten und -abkömmlingen als Schutzkolloiden.

Es ist hier nicht der Ort, auf die große Zahl von Solen näher einzugehen, die man mit Hilfe der Schutzkolloide bereitet hat.

---

[1]) Paal, Berl. Ber. **35**, 2234 (1902).

[2]) z. B. Paal, Berl. Ber. **35**, 2218 (1902).

[3]) Drud. Ann. **27**, 186 (1908).

Digitized by Google

Tabelle IV des Anhangs enthält die wichtigsten. Nur folgendes sei noch hinzugefügt: Lobry de Bruyn[1]) zeigte, wie in einem Gelatinesol (50 g i. L. in der Wärme) die meisten in Wasser unlöslichen Niederschläge sich nicht zusammenballen, sondern kolloid gelöst bleiben. Auf die in den photographischen Zeitschriften vorhandene große Bromsilberliteratur einzugehen, würde zu weit führen. Neisser und Friedemann[2]), die die schützende Wirkung von Gelatine bei den verschiedensten Solen und Suspensionen untersucht haben, erwähnen die wichtige Tatsache (siehe S. 450), daß Gelatine in einer zum Schutz unzureichenden Menge die Fällung durch Salz begünstigt, weil sie dann als entgegengesetzt geladen sich offenbar im Gebiet ihres Fällungsoptimums befindet. Fickendey[3]) beobachtete, daß Tonsuspensionen durch Gelatine beständiger werden. Von historischem Interesse ist das durch Reduktion mit Rosmarinöl aus Goldchlorid bereitete Goldsol, das wohl die früheste bekannte, kolloide Lösung ist: denn es dürfte das sogenannte trinkbare Gold des älteren Arzneischatzes sein[4]).

Noch eine andere Gruppe von Kolloidkomplexen muß kurz betrachtet werden, und zwar gehört zu diesen ein sehr altbekanntes, bereits von Kunkel zur Herstellung des Goldrubinglases benutztes Präparat: der Cassiussche Goldpurpur. Dieser wird in der Weise gewonnen, daß man Zinnchlorür auf Goldchlorid in Lösung einwirken läßt. Schneider[5]) und vor allem Zsigmondy[6]) zeigten, daß es sich hierbei um die Bildung eines Komplexes aus kolloidem Gold und kolloider Zinnsäure handelt.

Dies wurde endgültig durch folgenden Versuch Zsigmondys bewiesen: Beim Vermischen von einem (durch Reduktion mit Formaldehyd gewonnenen) Goldsol mit einer frisch bereiteten, kolloiden Zinnsäurelösung erhält man einen Cassiusschen Goldpurpur, der quantitativ dieselben Eigenschaften hat wie ein gleichzusammengesetztes Präparat, das mittels der erwähnten Reaktion niedergeschlagen wurde. Letztere ist also so aufzufassen, daß das Zinnchlorür das Goldchlorid zu Gold reduziert; das dabei entstehende

---

[1]) Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas **19**, 236 (1900); Berl. Ber. **35**, 3079 (1902), wo gezeigt wird, daß konzentrierte Zuckerlösungen ebenfalls schützend wirken.

[2]) loc. cit. S. 444.

[3]) Journ. f. Landw. **54**, 343 (1906).

[4]) Vanino u. Hartl, Berl. Ber. **39**, 1696 (1906); ferner Vanino, Journ. f. prakt. Chem. **73**, 575 (1906).

[5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **5**, 80 (1894).

[6]) Lieb. Ann. **301**, 361 (1898).

Digitized by Google

Zinntetrachlorid spaltet hydrolytisch kolloide Zinnsäure ab, die mit dem Gold den Purpur bildet.

Die Zinnsäure spielt hier die Rolle eines Schutzkolloids; sie schützt das Gold vor dem Fällen durch Elektrolyte und macht es löslich. Wie sich das Zinnsäuregel, mit Ammoniak befeuchtet, leicht in Wasser löst, so auch der Goldpurpur. Überhaupt sind die Eigenschaften des letzteren durchaus denen der Zinnsäure gleich, was wieder dem Überwiegen der Eigenschaften des überschüssigen Kolloids entspricht.

Es ist wahrscheinlich nicht bedeutungslos, daß bei der Goldpurpurbereitung die Zinnsäure in statu nascendi mit dem Gold in Berührung kommt; denn nach Versuchen Zsigmondys[1]) färbt sich ein Goldsol mit einer alten kolloiden Zinnsäurelösung bei Gegenwart von Kochsalz violett: diese hindert also nicht mehr, daß die Goldteilchen zu den blauen größeren Teilchen zusammentreten.

Man hat mit Zinnsäure als Schutzkolloid noch eine große Anzahl anderer Sole bereitet (siehe Tabelle IV des Anhangs).

Zsigmondy fand, daß Kieselsäuresol auf Gold nicht als Schutzkolloid wirkt[2]).

Es geht aus diesem allen hervor, daß die Schutzwirkung eine Reihe von Ursachen hat. Nicht das allein ist maßgebend, daß die Emulsionskolloide gegen Elektrolyte unempfindlicher sind; denn das am wenigsten aussalzbare Kolloid ist keineswegs das stärkst schützende. Vor allem ist wichtig, daß die kolloid gelösten Teile von den Teilen des Suspensionskolloids auch stark adsorbiert werden. Wenn die Kieselsäure so unwirksam ist, so läßt sich das vielleicht dadurch verstehen, daß sie überhaupt wenig oberflächenaktiv ist und ja auch fast die gleiche Oberflächenspannung gegen Luft wie reines Wasser hat (siehe S. 394). Die Schutzkolloide der Tabelle 109, S. 451, dagegen dürften meist an Grenzflächen merklich adsorbiert werden. Aber damit ist die Reihe bedeutungsvoller Faktoren nicht erschöpft: auch die Eigenschaften der adsorbierten Schutzhülle, ihre Zähigkeit, bezw. Festigkeit und Durchlässigkeit sind zu berücksichtigen, denn diese hindert ja die Teilchen des geschützten Kolloids daran, zusammenzutreten. Wenn die Gelatine nach Tabelle 109 so besonders wirksam ist, so könnte die eigentümliche Festigkeit ihrer suspendierten Teilchen (siehe S. 398) möglicherweise die Schuld daran tragen.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **40**, 699 (1901).

[2]) ebendort; eine konzentrierte Wasserglaslösung wirkt doch in gewissem Grade schützend [siehe Küspert, Berl. Ber. **35**, 2815, 2816, 4066, 4070 (1902)].

Digitized by Google

Man gewinnt also etwa folgendes Bild von der Wirkung der Schutzkolloide: ist einmal die Hülle gebildet, was bei gleichgeladenen Teilchen vor allem von der Adsorbierbarkeit, bei entgegengesetzt geladenen auch von der elektrischen Adsorption abhängt (siehe S. 446), so schützt sie zunächst insofern, als das Sol jetzt als Emulsionskolloid angesehen werden kann, das gegen Elektrolyte z. B. weniger empfindlich ist. Ist die Hülle zäh, so wird dadurch natürlich weiter die Vereinigung zweier Teilchen des Suspensionskolloids sehr erschwert. Aber selbst wenn die Hülle gar nicht besonders zäh ist, sondern nur aus Stoffen besteht, die die Grenzflächenspannung stark erniedrigen — was ja notwendig der Fall ist, da sie adsorbiert sind —, so muß dies das Zusammentreten stark beeinträchtigen. Dieser die Beständigkeit begünstigende Einfluß ist so wichtig, daß hier abschweifend etwas näher auf ihn eingegangen wird.

Donnan[1]) hat darauf aufmerksam gemacht, daß, wenn sich zwei umhüllte Teilchen berühren, notwendig zwischen ihnen eine Erhöhung der Konzentration des adsorbierten Stoffes erfolgt (siehe Fig. 64). Dort müßte also die Grenzflächenspannung noch weiter erniedrigt werden, und die größere Spannung an der übrigen Oberfläche würde an dieser Stelle die Verschmelzung nicht begünstigen, sondern die Teilchen auseinander zu reißen suchen, da ja immer die Oberflächenelemente vom Orte kleiner Spannung zu dem größerer strömen (siehe S. 213).

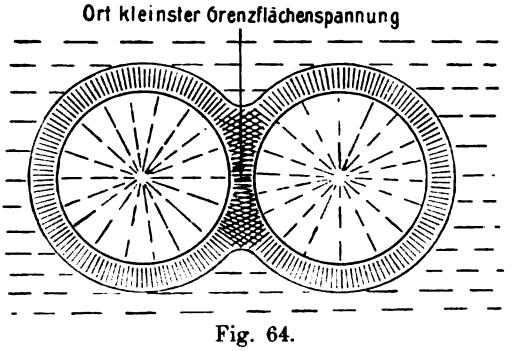


Fig. 64.

Diese Vorgänge machen es nun weiter verständlich, daß die Schutzkolloide der Tabelle 109 nicht bloß eine vorhandene oder frisch entstehende feine Verteilung zu konservieren vermögen, sondern auch eine Flüssigkeit in Masse emulgieren können. Seit langem bekannt ist die emulgierende Wirkung von Alkali auf Öle: überschichtet man ein käufliches Öl (Rüböl, Olivenöl) mit verdünntem Alkali, so genügt geringes Schütteln, um eine milchige Flüssigkeit zu erhalten. Nachdem Gad[2]) eine Reihe qualitativer

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **31**, 42 (1899).

[2]) du Bois-Reymonds Arch. f. Anat. u. Physiol. 181 (1878).

Digitized by Google

Versuche angestellt hatte, förderte Quincke[1]) die Kenntnis des Phänomens in entschiedenem Maße dadurch, daß er nachwies, wie nur solche Stoffe in Lösung das Öl emulgieren, die seine Grenzflächenspannung gegen Wasser stark erniedrigen. So sank die Spannung von Rüböl gegen Wasser von 15 auf 5,6 dyn/cm, wenn das Wasser 2,5 g Soda, auf 2,3, wenn es 9 % Ochsengalle und auf 1,4, wenn es $^1/_{400}$ g venetianische Seife im Liter enthielt.

Donnan[2]) faßte die Frage quantitativ an, und zwar benutzte er folgenden Apparat (Fig. 65), der gleichzeitig die Fähigkeit zu emulgieren, wie die Änderung der Grenzflächenspannung zu erkennen erlaubte: das pipettenartige Gefäß wird bis zur oberen Marke M_1 mit Öl gefüllt, der Hahn verschlossen und das Ganze in ein größeres Glas getaucht, das die alkalische Lösung enthält. Wird der Hahn geöffnet, so fließt das Öl aus der Spitze D in Tropfen aus, und zwar sorgt das kapillare Rohrstück C dafür, daß dies Ausfließen nicht zu rasch erfolgt. Man läßt das Öl bis zur unteren Marke M_2 ausströmen und zählt die Tropfen, die dabei entstehen. Je kleiner die Tropfen, um so kleiner ist die Grenzflächenspannung, um so reichlicher auch die Emulsion.

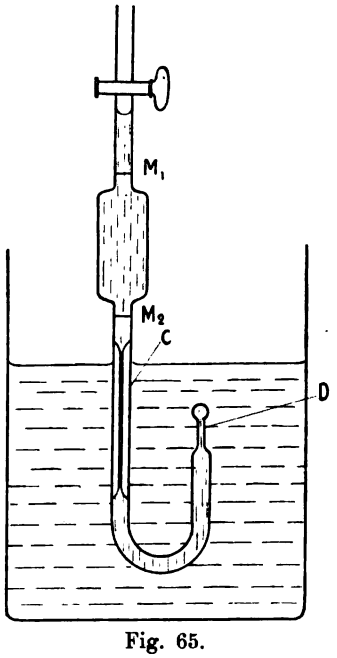


Fig. 65.

Zunächst ergab sich, daß es nicht das Alkali ist, das wirkte (verdünnte, fixe Alkalien erniedrigen ja auch die Oberflächenspannung meist nicht stark, siehe S. 63), sondern daß das Öl fettsäurehaltig sein müsse, um emulgiert zu werden. Donnan fand z. B. bei

	Tropfenzahl in Wasser	in 0,001 mol. NaOH
käuflichem, saurem Olivenöl	58	331
gereinigtem, neutralem Olivenöl	55	58

also eine starke Emulgierung beim sauren, keine beim neutralen Öl. Ebenso wurde ein reiner Kohlenwasserstoff der Paraffinreihe nicht emulgiert (Tropfenzahl 52 in 0,001 mol. NaOH gegen 47 in Wasser), wohl aber auf Zusatz von Stearinsäure (6 g i. L.) (Tropfenzahl 320 in 0,001 mol. NaOH gegen 48 in Wasser).

[1]) Wied. Ann. **35**, 580 (1888).

[2]) loc. cit. S. 456.

Digitized by Google

Es ist also das fettsaure Salz, die Seife, welche die Grenzflächenspannung so stark erniedrigt und die Emulsion bewirkt: von den Salzen der höheren Fettsäuren ist ja bekannt, daß sie auch die Oberflächenspannung gegen Luft stark erniedrigen (siehe S. 63). Bekräftigt wird dies durch die weitere Erfahrung, daß die Salze der niedrigen Fettsäuren, die auch die Oberflächenspannung von Wasser gegen Luft nur wenig ändern, unwirksam sind, und daß sie erst von der Laurinsäure oberflächenaktiv werden. Donnan gibt nachfolgende Tabelle, — und zwar waren die Versuche wieder mit dem Kohlenwasserstoff der Paraffinreihe angestellt, dem die Säuren zugesetzt worden waren.

Tabelle 110.

Säure	Tropfenzahl in Wasser	Tropfenzahl in 0,001 mol. NaOH
Ameisensäure	34	37
Essigsäure	38	38
Buttersäure	38	35
Kaprylsäure	44	47
Laurinsäure	43	82

Daß ebenso bei den Versuchen Kraffts (siehe S. 438) das kolloide Verhalten der Seifen bei der Laurinsäure beginnt, hebt schon Donnan hervor. Es ist nicht zu bezweifeln, daß auch bezüglich der Oberflächenspannung gegen Luft die laurinsauren Salze die Grenze bilden werden zwischen den oberflächenaktiven Salzen der höheren, den nicht oberflächenaktiven Salzen der niederen Fettsäuren.

Auf diese Verhältnisse wurde etwas näher eingegangen, weil sie einen anderen emulgierenden bezw. stabil machenden Faktor sehr deutlich vor Augen führen, der neben den elektrischen Faktoren (siehe S. 361) vor allem von Wichtigkeit ist. Wie eine solche Hülle einer adsorbierten, also die Grenzflächenspannung erniedrigenden Lösung die Vereinigung zweier Tropfen hintanhalten kann, wurde schon S. 456 ausgeführt. Ganz ähnlich verläuft natürlich das Emulgieren: sobald das saure Öl aus dem Röhrenende in die alkalische Lösung tritt (siehe Fig. 65), löst sich die Ölsäure im Alkali, gibt Seife, die an der Grenzfläche adsorbiert wird und die Spannung erniedrigt. Das hinten gerade frisch in die Lösung tretende Öl hat noch die größere Spannung der reinen Grenzfläche, seine Krümmung ist also stärker und der vordere verunreinigte Teil der Kuppe wird als Tropfen abgeschnürt; (siehe auch das Verhalten von Quecksilbertropfen S. 213).

Digitized by Google

Wie man sich das selbständige Emulgieren vorzustellen hat, bei dem kein äußerer Druck das Öl in die Flüssigkeit treibt, wird zweckmäßig später (S. 473—474) bei Besprechung der sog. Myelinformen erörtert werden.

Warum gerade kolloid gelöste Stoffe, wie Seifen, Albumin, Stärke, Leim[1]) in solchem Maße zum Emulgieren befähigt sind, erklärt sich wohl daraus, daß die Adsorption und der Ausgleich der Konzentrationsunterschiede bei diesen langsam diffundierenden Stoffen nicht so rasch erfolgen, und so die Unterschiede in der Grenzflächenspannung lang genug bestehen bleiben, um die mechanischen Wirkungen eintreten zu lassen.

Es ist nun durchaus wahrscheinlich, daß der Mechanismus der Beständigkeitsbedingungen bei den Emulsionskolloiden, der auf S. 413, 423, 435 etwas allgemein auf die Löslichkeit der Kolloidphase, ihrer Wechselwirkung mit dem Dispersionsmittel geschoben wurde, derart ist, daß die flüssige disperse Phase vom Dispersionsmittel durch eine Adsorptionshülle getrennt ist, die aus einem Stoff (oder Stoffen) besteht, der durch Wechselwirkung mit dem Dispersionsmittel erzeugt worden ist; ganz ebenso wie die Beständigkeit einer Ölemulsion von der Seifenlösung herrührt, die aus der Ölsäure und dem Alkali entstand. Dies ist die Erklärung, die Quincke für die Beständigkeit kolloider Lösungen gegeben hat; denn seine immer wiederkehrende „ölartige Flüssigkeit“ ist nichts anderes als diese Adsorptionshülle.

Man kann zur Zeit kaum unterscheiden, wie weit bei den Suspensionskolloiden ein Mechanismus nach Art der Emulgierung des Öles vorherrscht, oder wie weit die elektrischen Momente in Frage kommen, die auf S. 361 in den Vordergrund geschoben wurden. So wäre es keineswegs unwahrscheinlich, daß die recht starken suspendierenden Wirkungen der Pikrinsäure und sauren Farbstoffe bei der Kohle, ja sogar des OH'-ions bei den von Whitney und Straw untersuchten Stoffen (siehe S. 367—368) schon mehr auf Adsorptionshüllen zurückzuführen sein dürften. Es hat allerdings immerhin eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich, daß bei den Suspensionskolloiden, wo beim Fällen elektrische Effekte vorherrschen,

[1]) Moore und Krumbholz (Proc. physiol. Soc. London 1898) wiesen darauf hin, daß Alkali- und Säurealbumose Olivenöl emulgieren; neuerdings stellte Pickering [Proc. chem. Soc. **23**, 256 (1907)] Emulsionen von Paraffinöl in Wasser mit Hilfe von Albumin, Stärke, Leim und basischen Sulfaten von Eisen und Kupfer her.

Digitized by Google

diese auch die Emulgierung bedingen, während bei den Emulsionskolloiden eben die Art der Emulgierung in erster Linie zu berücksichtigen ist, für die das Wort „Emulgierung" im alltäglichen Sinne gebraucht wird: wie sie eben bei der Einwirkung von Alkali auf Öl zu Tage tritt. In diesem Zusammenhang erkennt man die Berechtigung der Bezeichnung „Emulsionskolloide".

Die lyophilen Sole sind aber, wie aus den Betrachtungen S. 406—442 hervorgeht, individuell allzusehr verschieden, als daß man versuchen könnte, jetzt schon auf Grund speziellerer Annahmen über ihre Beständigkeit das Aussalzen usw. zu deuten.

Es war bisher nur davon die Rede, daß ein Kolloid, dank seiner Fähigkeit zu umhüllen, ein anderes beständiger macht. Auch das Umgekehrte läßt sich erreichen. Setzt man etwa zu einem Emulsionskolloid ein Suspensionskolloid im Überschuß hinzu, so daß man in die zweite Nichtflockungszone hineingelangt (siehe S. 445), so hat man ein wesentlich hydrophobes Sol vor sich. Dies läßt sich deshalb nun nicht so ganz leicht praktisch bewerkstelligen, weil die meisten Suspensionskolloide, wenn man sie mit Emulsionskolloiden vergleicht, nur sehr wenig von der dispersen Phase enthalten. Michaelis und Rona[1]) wollten auf Grund dieses Gedankenganges Eiweißsole durch Elektrolyte leicht ausfällbar machen und benutzten schließlich als Suspensionskolloid mit hinreichend viel disperser Phase eine mäßig alkoholhaltige Mastixsuspension. Es wird S. 471 näher erörtert werden, daß man mit Mastix Suspensionen erhalten kann, von denen die alkoholreichen sich den hydrophilen nähern, die alkoholarmen hydrophob sind. Ein Sol, das 30 % Alkohol enthielt, barg genügend Mastix, um die Teilchen eines nicht zu konzentrierten Eiweißsols völlig zu umhüllen und war noch so hydrophob, daß es durch kleine Elektrolytmengen gefällt wurde. So ergab sich ein Verfahren, um Eiweißsol einfach und völlig vom Eiweiß zu befreien.

Kehrt man jetzt zu der Wechselwirkung von Solen aufeinander zurück, so bleibt noch eine Gruppe von Vorgängen zu erörtern, nämlich die Wechselwirkung von Solen mit Lösungen, die zunächst als Elektrolytlösungen anzusehen sind, die aber bei der Adsorption und unter andern Bedingungen schwerlösliche, amorphe Stoffe absondern können; zu diesen Lösungen gehören die der mehrwertigen Metalle (Eisen, Aluminium usw.) und der Schwermetalle, denn es werden aus ihnen leicht die amorphen, schwerlöslichen Hydroxyde adsorbiert; und dann die Lösungen vieler

[1]) Biochem. Zeitschr. **2**, 219 (1906—1907); **3**, 109 (1907); **4**, 11 (1907).

Digitized by Google

Farbstoffe, die ja oft schwerlösliche, amorphe Basen (oder Säuren) oder auch salzartige Verbindungen bei der Adsorption absondern (siehe S. 443). Man könnte sie vielleicht kolloidogen nennen.

Es seien zunächst die hydrophoben Sole betrachtet, und zwar der Anschaulichkeit halber nur die negativen. Setzt man zu einem solchen etwas von einer Lösung eines Salzes eines dreiwertigen Metalls, etwa des Aluminiums oder eines basischen Farbstoffs zu, so tritt schon bei kleinen Konzentrationen Fällung ein (siehe Tabelle 81, S. 351).

Hier muß zunächst ein Bedenken behoben werden: die Lösung des dreiwertigen Metalls enthält durch Hydrolyse kolloides Hydroxyd (siehe S. 392), die des Farbstoffs suspendierte Teilchen (siehe Anhang, Tabelle Vb; diese Art Farbstoffe kommen vor allem für die Fällung in Frage). Man könnte denken, daß die außerordentlich stark fällende Wirkung daher rührt, daß nicht die Ionen adsorbiert werden und entladen (siehe S. 350 u. folg.), sondern der entgegengesetzt geladene, kolloide Stoff (siehe S. 446). Die quantitativen Verhältnisse widersprechen dem aber durchaus: nach Versuchen von Biltz[1]) bedürfen 24 mg As_2S_3 2 mg Al_2O_3 als kolloides Hydroxyd zum Flocken, aber nur 0,13 mg Al_2O_3 als Elektrolyt gelöst; selbst wenn das Salz vollständig hydrolysiert wäre, würde die Hydroxydmenge weit vom Fällungsoptimum abliegen; tatsächlich sind ja nur relativ kleine Bruchteile hydrolysiert. Die Betrachtungen auf S. 350 u. folg. können also aufrecht erhalten werden. —

Kehrt man zur Fällung des negativen Sols durch die Aluminiumsalz- bezw. basische Farbstofflösung zurück, so enthalten die Flocken das Metall bezw. den Farbstoff als Hydroxyd oder verwandte Verbindung, also einen amorphen Stoff von entgegengesetztem Ladungssinn. Wie nun bei Zusatz von überschüssigem Aluminiumhydroxydsol zu einem negativen Sol das Fällungsoptimum überschritten wird, und man zu einem entgegengesetzt geladenen Sol gelangt, so kann auch bei reichlicherem Zusatz des Aluminiumsalzes (bezw. des Farbstoffes) die Umhüllung mit dem positiven Hydroxyd (bezw. dem positiven Farbstoffderivate) rasch und vollständig genug erfolgen, daß die Teilchen nicht Zeit haben merklich zusammenzutreten, und man ein positives Sol erhält. Setzt man jetzt allerdings noch mehr Elektrolytlösung hinzu, so tritt erneute Flockung ein: denn jetzt wird das positive Sol durch das Anion, das seinen Schwellenwert überschritten hat, gefällt.

[1]) Berl. Ber. **37**, 1115 (1904).

Digitized by Google

Solche „unregelmäßige Reihen“ wurden zuerst von Neisser und Friedemann[1]) und Bechhold[2]) beobachtet, neuerdings haben dann auch Buxton und Teague[3]) die Erscheinung untersucht.

Die nachfolgende Tabelle, Versuchen von Neisser und Friedemann entnommen, gibt ein Bild dieses Verhaltens:

Tabelle 111.

Fällung einer Mastixemulsion durch $Al_2(SO_4)_3$.

Mastixgehalt konstant.

Konzentration der $Al_2(SO_4)_3$-Lösung (Millimol $\left(\frac{Al_2(SO_4)_3}{2}\right)$ i. L.)	Bemerkungen	
0,008	keine Fällung	untere Nichtfällungszone
0,017	„ „	
0,033	„ „	
0,083	geringe Fällung	untere Fällungszone
0,167	völlige Fällung	
0,33	keine Fällung	obere Nichtfällungszone
0,833	„ „	
1,67	völlige Fällung	obere Fällungszone
3,33	„ „	
8,33	„ „	
16,67	„ „	
33,33	„ „	

Die graphische Darstellung Fig. 66c läßt erkennen, daß der Unterschied gegen die Flockung eines negativen Suspensionskolloids durch ein positives (Fig. 66b) darin besteht, daß dort keine obere Flockungszone D—E existiert.

Zum Beweise, daß tatsächlich in der oberen Nichtfällungszone C—D die Ladung den entgegengesetzten Sinn hat, sei eine Tabelle nach Versuchen von Buxton und Teague[4]) mitgeteilt:

Tabelle 112.

Fällung eines Platinsols (nach Bredig) durch $FeCl_3$.

Konzentration der $FeCl_3$-Lösung (Millimol i. L.)	Bemerkungen
0,0208	keine Fällung, wandert zur Anode.
0,0417	„ „
0,0557	„ „
0,0833	völlige Fällung, wandert nicht.
0,1633	„ „
0,2222	„ „

[1]) loc. cit. S. 366.
[2]) loc. cit. S. 444.
[3]) Zeitschr. f. phys. Chemie **57**, 47 u. 64 (1907).
[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **57**, 76 (1907).

Digitized by Google

Tabelle 112. (Fortsetzung.)

Konzentration der $FeCl_3$-Lösung (Millimol i. L.)	Bemerkungen
0,3333	keine Fällung, wandert zur Kathode.
0,5567	„ „
0,8333	„ „
1,633	„ „
3,333	„ „
6,667	„ „
16,33	völlige Fällung.
33,33	„ „
83,33	„ „
163,3	„ „
333,3	„ „
666,7	„ „

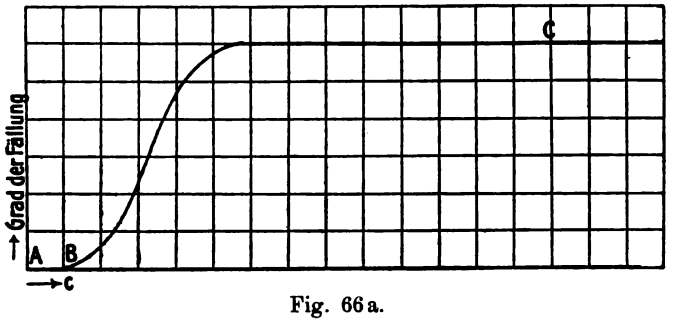


Fig. 66a.

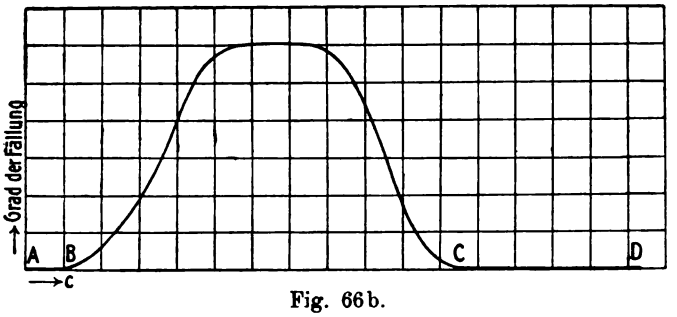


Fig. 66b.

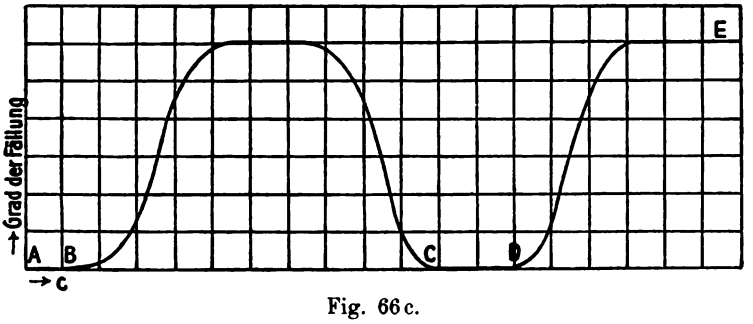


Fig. 66c.

Digitized by Google

Auch die Fällungswerte beweisen schlagend, daß man es in der oberen Flockungszone mit einem positiven Sol zu tun hat, wie folgende Ueberlegung lehrt:

Neisser und Friedemann finden für eine Mastixemulsion von etwas anderem Gehalt ($^1/_5$ der Originalemulsion gegen $^1/_8$ in Tabelle 111) eine obere Fällungsgrenze für eine $FeCl_3$-Lösung von etwa 33,3 — 83,3 Millimol i. L., während aus Tabelle 111 für $Al_2(SO_4)_3$ eine von 1,67 hervorgeht: es äußert sich wieder der enorme Unterschied in der fällenden Wirkung von Chloriden zu Sulfaten bei Hydroxydsolen (siehe Tabelle 83 S. 352). Dagegen liegt der untere Fällungswert, wie nach Tabelle 81 S. 351 zu erwarten ist, bei äquivalenten Konzentrationen der Eisen- und Aluminiumsalze (0,2 Millimol beim $FeCl_3$ interpoliert aus Werten der $^1/_5$ und $^1/_{25}$ Mastixemulsion auf $^1/_8$, und 0,167 beim $Al_2(SO_4)_3$ nach Tabelle 111[1]).

Diese zweifache Umkehr der fällenden Wirkung muß natürlich nicht notwendig immer auftreten. Es kann einmal die neugebildete Hülle gegen das Anion so empfindlich sein, daß das veränderte Sol bei Konzentrationen bereits geflockt wird, die zum völligen Umhüllen der Teilchen des Suspensionskolloids gewählt werden müssen. Die obere Nichtfällungszone verschwindet also, und die untere Fällungszone verschmilzt mit der oberen. Man hat demgemäß den Fall Fig. 66a einer Nichtfällungs- und Fällungszone, wie er bei Elektrolytlösungen auftritt, die keine amorphen Hüllen durch Adsorption zu geben vermögen: also Lösungen der Säuren, Alkalien, Alkali- und Erdalkalisalze. Es ist nicht unnötig zu betonen, daß diese beim Fällen von Suspensionskolloiden niemals unregelmäßige Reihen geben.

Dann ist noch möglich, daß nicht die obere Nichtfällungszone, sondern vielmehr die obere Fällungszone verschwindet. Dies wird offenbar dann zu beobachten sein, wenn der amorph abgeschiedene Stoff ein Sol erzeugt, das einem Emulsionskolloid gleicht, also durch Salze schwer gefällt wird. Die Kurve der Fig. 66c geht dann in die Kurve Fig. 66b über, die für die Wechselwirkung zweier Sole gilt.

Man hat also, um das Gesagte zusammenzufassen, folgende Fälle zu unterscheiden:

---

[1]) Die Umkehr der Wanderungsrichtung bei Gold- und Silbersolen durch Zusatz von $Al_2(SO_4)_3$ (siehe S. 239) ist natürlich auch eher auf diese Umhüllung, als auf eine Umladung zurückzuführen.

Digitized by Google

1. Suspensionskolloid + Elektrolytlösung, die keinen amorphen schwerlöslichen Stoff bei der Adsorption zu geben vermag:
Nichtfällungszone — Fällungszone. Fig. 66a (einfacher Fall, wie er S. 346 u. folg. behandelt wurde);

2. Suspensionskolloid + Elektrolytlösung, die einen amorphen, schwerlöslichen Stoff bei der Adsorption zu geben vermag, der entgegengesetzt geladen ist wie das ursprüngliche Sol:
untere Nichtfällungszone — untere Fällungszone — obere Nichtfällungszone — obere Fällungszone, Fig. 66c;

3. Suspensionskolloid + entgegengesetzt geladenes Suspensionskolloid:
untere Nichtfällungszone — Fällungszone — obere Nichtfällungszone, Fig. 66b (siehe S. 444)
Fall 2 kann, wie gesagt, in Fall 1 oder Fall 3 übergehen.

Die ganze Mannigfaltigkeit dieser Vorgänge kann man bei den Farbstofflösungen verfolgen, die ja, wie schon angedeutet, in ausgezeichnetem Maße alle Möglichkeiten umfassen (siehe S. 439): Elektrolytlösungen, bei denen keine Bildung eines amorphen Stoffes vorauszusehen ist (Methylenblau, Eosin), solche, bei denen dies durchaus möglich ist (Methylviolett, Fuchsin, Nilblau, Neutralrot u. a. m.), solche, die wesentlich als kolloid anzusehen sind. Das Verhalten, das Teague und Buxton[1]) an verschiedenen Solen geprüft haben, entspricht ganz dem, was man nach dem eben Gesagten erwarten möchte.

Methylenblau und Eosin sollten nur die einfachen Erscheinungen des Falles 1 zeigen. Dies ist in der Tat für Methylenblau gegen Platinsol und Mastixsuspension, für Eosin gegen $Al(OH)_3$- und $Fe(OH)_3$-sol zutreffend. Eine Ausnahme bildet anscheinend Methylenblau gegen As_2S_3-sol, bei denen anscheinend Fall 3 auftritt; aber Buxton und Teague stellen diesen Versuch als zweifelhaft hin, da H_2S Methylenblau zu fällen vermag.

Fall 2 findet sich sehr selten; allerdings haben die genannten Forscher gerade die Farbstoffe, bei denen er möglicherweise deutlich vorkommt (Fuchsin u. a.), nicht untersucht. Merklich erkennbar ist er nur bei Nilblau gegen Mastixemulsion (vielleicht auch bei Nilblau gegen As_2S_3-sol). Allerdings ist es nicht ausgeschlossen, daß die Konzentrationen der fällenden Farbstofflösungen nicht hoch genug gesteigert wurden, um die obere Flockungszone zur Beobachtung zu bringen.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 469 u. 489 (1907).

Digitized by Google

Bei weitem am häufigsten tritt Fall 3 auf, sowohl bei den Farbstoffen der Tabelle Vc des Anhangs, für die man es von vorn herein annehmen möchte, als auch bei denen der Tabelle Vb des Anhangs, für die man, wie erwähnt, Fall 2 erwarten könnte. Sollte das eben geäußerte Bedenken, daß nicht hinreichend hohe Konzentrationen verwandt wurden, nicht zutreffen, so wäre vielleicht hieraus zu folgern, daß die amorphen Stoffe, die aus den Farbsalzen entstehen, keine ausgesprochenen Suspensionskolloide bilden werden, da sie ja danach gegen Elektrolyte relativ unempfindlich sind.

Die Wechselwirkung zwischen Emulsionskolloiden und kolloidogenen Lösungen bietet nichts wesentlich Neues. Schon S. 429 wurde kurz das Verhalten von Eiweißsolen gegen Schwermetallsalzlösungen (z. B. gegen $ZnSO_4$-Lösung) gestreift und darauf hingewiesen, daß hier eine „unregelmäßige Reihe“ auftritt: eine untere Nichtfällungszone, eine Fällungszone, eine obere Nichtfällungszone, eine obere Fällungszone. Es gleicht dies ganz dem Benehmen des As_2S_3-sols gegen $Al_2(SO_4)_3$; aber bei dem Eiweiß ist die Möglichkeit von chemischen Veränderungen so groß, daß man auf eine völlige Analogie nur mit Vorsicht schließen darf.

Bei den Farbstofflösungen äußert sich zunächst wieder die allgemeine Regelmäßigkeit, die für Suspensionskolloide schon früher (S. 351, Tabelle 80 und S. 367) ausgesprochen wurde: negative Emulsionskolloide oder richtiger Emulsionskolloide unter Bedingungen, bei denen sie negativ sind, werden vor allem durch basische Farbstoffe gefällt, positive durch saure. Dies ist auch das Ergebnis, zu dem schon Heidenhain[1]) auf Grund seiner Versuche über das Verhalten der Eiweißsole gegen Farbstoffe gelangt. Bei dem ganzen Charakter der Emulsionskolloide ist natürlich schwer zu sagen, wie weit hier Adsorption und elektrische Einwirkung oder die Bildung eines schwerlöslichen Salzes in Frage kommen.

Auch bei anderen Emulsionskolloiden, deren Wechselwirkung mit Farbstofflösungen Buxton und Teague untersucht haben, liegt es analog. Die Ähnlichkeit mit den Suspensionskolloiden ist aber auffallender als das abweichende Verhalten. Es ergibt sich nämlich folgendes:

Methylenblau entspricht wieder durchaus dem Fall 1 (S. 465), indem es Sole des Hämoglobins, des natürlichen und erhitzten

[1]) Pflüg. Arch. **90**, 115 (1902); **96**, 440 (1903); **100**, 217 (1903); dagegen Michaelis, Pflüg. Arch. **97**, 606 (1903).

Digitized by Google

Serums (vom Kaninchen), der Stärke, des Kongorots und Trypanrots (die beiden Farbstoffsole werden als hydrophil betrachtet, wenn dies vielleicht auch nicht sicher zutrifft), bei höheren Konzentrationen fällt, bei niederen nicht; ebenso verhält sich Eosin gegen Janusgrün.

Alle anderen Farbstofflösungen, die meist zu den kolloidogenen oder kolloiden gehörten, gaben mit den untersuchten Solen (außer den eben genannten kamen noch Sole von Lezithin, Gelatine, Tannin und Nachtblau vor) Flockungsreihen, entsprechend Fall 3 (S. 465), d. h. eine Fällungszone zwischen zwei Nichtfällungszonen.

Einiges Gewicht legen Buxton und Teague auf die Tatsache, daß vielfach, besonders bei der gegenseitigen Fällung von Farbstoffsolen (und bei der Fällung eines Farbstoffsols durch eine Farbstofflösung, z. B. Nachtblau durch Eosin), eine außerordentlich scharfe Fällungszone bei einem gewissen Konzentrationsverhältnis zu beobachten ist, während bei größerem wie kleinerem Verhältnis nicht geflockt wird. Das optimale Konzentrationsverhältnis ist weitgehend unabhängig von der absoluten Konzentration der beiden Farbstoffe und entspricht einfachen Zahlen, wenn man die Farbstoffmenge nach Äquivalenten mißt. Dies sieht ganz so aus, als ob ein Salz aus Farbsäure und Farbbase gebildet würde, das — wie die Farbsalze der Ölsäure — amorph und schwerlöslich ist und durch überschüssigen Farbstoff der einen Art, sei es durch elektrische Aufladung, sei es durch Umhüllung suspendiert wird. Nur bei gerade richtigem Mengenverhältnis sind die Teilchen neutral und ungeschützt, so daß sie zusammentreten und ausflocken. Die schon S. 349 und 444 erwähnte Abhängigkeit von der Schnelligkeit des Zusatzes, die aller Voraussicht nach auch hier vorhanden ist, spricht jedoch gegen eine einfache Salzbildung.

Wie mannigfaltig die Erscheinungen werden müssen, wenn noch andere Elektrolyte und Schutzstoffe vorhanden sind, kann hier nur angedeutet werden. Es ist aber durchaus wahrscheinlich, daß man mit den eben angeführten Grundsätzen zur Erklärung ausreicht, und die Schwierigkeit der Deutung wesentlich darin besteht, daß die beobachteten Vorgänge durch einen Kompromiß verschiedener Geschwindigkeiten (der des Umhüllens, der Brownschen Bewegung u. a. m.) zu stande kommen.

Erwähnenswert ist noch, daß die Fällungswerte bei den Emulsionskolloiden im allgemeinen bei viel höheren Konzentrationen liegen als bei den Suspensionskolloiden; vielfach werden sie bei den verfügbaren Konzentrationen gar nicht erreicht.

Digitized by Google

Hier ist vielleicht der Platz, auf eine eigentümliche Fähigkeit kolloider Goldlösungen hinzuweisen. Zsigmondy[1]) hat beobachtet, daß Schimmelpilze sich an ihrer Oberfläche ansiedeln. Die umgebende Flüssigkeit wird dann heller, während die Schimmelfäden schwarz erscheinen; unter dem Mikroskop erkennt man, daß manche rot gefärbt sind, und beim Eintrocknen des Präparates erscheint das Ganze wie ein Geflecht aus Golddraht. Das Gold ist aber nicht aufgenommen sondern nur an der Oberfläche angehäuft. Wahrscheinlich erklärt sich diese Erscheinung daraus, daß eine kolloid gelöste Substanz von den Pilzen abgeschieden wird, die die Goldteilchen umhüllt, und daß dann diese Teilchen von neugebildeter lebender, amorph-fester Substanz adsorbiert werden.

Die Umwandlung von Solen einer Art in solche einer anderen.

Schon der vorangehende Abschnitt enthielt alles Nötige über die Umwandlung eines Suspensionskolloids in ein Emulsionskolloid. Ein hydrophobes Sol, das man durch ein Schutzkolloid beständiger macht, ist ja im Grunde in ein hydrophiles verwandelt worden, denn seine Eigenschaften sind vor allem durch die Schutzhülle bedingt.

Auch die umgekehrte Umwandlung eines Emulsionskolloids in ein Suspensionskolloid ist von Interesse. Bei der großen Reaktionsfähigkeit der Emulsionskolloide lassen sich verschiedene Möglichkeiten dieser Art voraussehen. Es zeigt sich z. B. folgendes: wenn man ein Eiweißsol kocht, das so verdünnt ist, daß keine Koagulation erfolgt, so erhält man eine glänzende, blaues Licht zerstreuende Flüssigkeit, deren Eigenschaften weit mehr einem hydrophoben Sol entsprechen. Nach Versuchen von Hardy[2]) genügen viel kleinere Salzkonzentrationen zum Fällen, als bei dem nicht gekochten Sol. In demselben Sinne unterscheidet sich das erhitzte Serum vom nicht erhitzten bei der Flockung durch Farbstofflösungen (siehe S. 466).

In diesem Zusammenhang muß auf Vorgänge eingegangen werden, die allerdings schon mehr der physiologischen Chemie angehören; aber es ist bis jetzt kein analoger Vorgang rein chemischer Art bekannt. Es handelt sich um die Umwandlung einer Suspension von Bakterien in eine solche von Agglutininbakterien.

---

[1]) Lieb. Ann. **301**, 39 (1898).

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **33**, 385 (1900).

Digitized by Google

Die Fällungsbedingungen dieser Suspensionen wurden besonders von Neisser und Friedemann[1]), dann von Bechhold[2]) und neuerdings von Buxton und Teague[3]) untersucht. Die Bakteriensuspension wird in der Weise hergestellt, daß man die Kultur derselben in formaldehydhaltigem Wasser aufschwemmt, wodurch die Bakterien getötet werden. Die Aufschwemmung wird durch mehrfaches Zentrifugieren und immer erneutes Suspendieren oder durch Dialyse gereinigt. Um Agglutininbakterien zu gewinnen, behandelt man die Bakterien erst mit Agglutininserum, d. h. mit dem Serum eines Tieres, das mit diesen Bakterien vergiftet worden ist. Man geht, um ihre Suspension zu erhalten, sonst ebenso vor wie bei den Bakterien.

Durch die Behandlung mit dem Agglutinin hat die Bakterienemulsion die Eigenschaften eines Suspensionskolloids angenommen, während die ursprüngliche Bakteriensuspension mehr an ein Emulsionskolloid erinnert. Die nachfolgende Tabelle ist Versuchen von Bechhold an Typhusbakterien entnommen, und zwar bedeuten die Zahlen Millimole i. L., die nötig sind, um die Suspensionen in 24 h bei 27° auszuflocken.

Tabelle 113.

Fällender Elektrolyt	Bakterien	Agglutininbakterien
$NaCl$	∞	25
$NaNO_3$		25
$\frac{Na_2SO_4}{2}$		55
KOH	∞	∞
HCl	0,5	1
CH_3COOH	1	1
$AgNO_3$	25	1
$MgSO_4$	∞	1,3
$CaCl_2$	∞	2,3
$BaCl_2$	∞	2,5
$Ni(NO_3)_2$		1,3
$HgCl_2$	1,3	0,25
$\frac{Al_2(SO_4)_3}{2}$	0,08	0,08
$\frac{Fe_2(SO_4)_3}{2}$	0,2	0,04

[1]) loc. cit. S. 444.

[2]) loc. cit. S. 366.

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **57**, 47 u. 64 (1907).

Digitized by Google

Bei der Bakterienemulsion fällen Alkali- und Erdalkalisalze nicht, nur die Salze der Erd- und Schwermetalle und die Säuren recht stark; das ist ein Verhalten, wie es bei einem Emulsionskolloid vorkommen kann (siehe S. 424 u. folg.). Dagegen zeigen die Agglutininbakterien ein Bild, das weitgehend dem durch die Tabellen 81 u. 82, S. 351—352 dargestellten gleicht: Hervortreten der Wertigkeit, angenähert gleich starke Wirkung äquivalenter Mengen, keine Fällung durch Alkali, merklich stärkere durch H·ion und die Ionen der Schwermetalle.

Auch bei den Fällungsversuchen von Buxton und Teague[1]) mit Farbstofflösungen äußert sich der mehr hydrophobe Charakter der Agglutininbakteriensuspension darin, daß sie bei merklich kleineren Konzentrationen geflockt wird als die Bakterienemulsion.

Bei den Agglutininbakterien beobachtet man ferner unregelmäßige Reihen (Fall 2 S. 465) nicht nur mit Aluminium- und Eisensalzen, sondern auch mit Säuren: ein Fall, der bei anderen hydrophoben Solen bisher nicht gefunden wurde. Die Möglichkeit desselben ist allein schon dadurch gegeben, daß H·ion sehr ausgesprochen positiv aufzuladen vermag und so ein negatives Sol in ein positives verwandeln könnte. Allerdings sind bei der besonderen Empfindlichkeit der Eiweißstoffe gegen H·ion chemische Veränderungen nicht ausgeschlossen.

Wie das Agglutinin die Umwandlung eines hydrophilen Sols in ein hydrophobes zu stande bringt, ist nicht sicher bekannt. Nach den Ausführungen der Erforscher dieser Erscheinungen läßt sich aber folgendes Bild als wahrscheinlich betrachten: das Agglutinin wird adsorbiert (siehe S. 533—534); diese Adsorption ist aber für seine Wirkung nicht entscheidend, denn letztere ist durchaus spezifisch, d. h. nur Agglutininserum, das durch Behandlung mit Typhusbakterien gewonnen wurde, wirkt auf Typhusbakterien usw., was sich nur auf Grund einer rein chemischen Wechselwirkung deuten läßt. Ob diese unmittelbar oder katalytisch ist, ist nicht ohne weiteres zu sagen: jedenfalls dürfte das Agglutinin die Schutzhülle des Emulsionskolloids (siehe S. 459) so verändern — etwa „gerinnen“ lassen — daß man die mehr zäh-festen Agglutininbakterien erhält, deren Suspension hydrophob ist; d. h. sie verdankt ihre Stabilität mehr den elektrischen Bedingungen als etwa Schutzhüllen u. dergl.

---

[1]) loc. cit. S. 465.

Digitized by Google

Diese Art Umwandlung von Emulsionskolloiden in Suspensionskolloide dürfte nicht selten sein. So ist die Milch durchaus eine hydrophile Emulsion; bei ihr werden ja wahrscheinlich die Fetttröpfchen durch Eiweißschutzhüllen in der Schwebe gehalten. Das Enzym (Lab), welches das Gerinnen bedingt, vernichtet vielleicht die Schutzhülle, indem es sie erhärtet, und die nur auf die elektrische Aufladung angewiesene Emulsion wird von höherwertigen Kationen, die in dem Dispersionsmittel enthalten sind (Ca), gefällt [1]).

Zum Schluß verdient ein Fall erwähnt zu werden, den Friedländer [2]) zuerst beobachtet hat, während Bechhold [3]) seine Fällungsbedingungen und Wo. Ostwald [4]) seine theoretische Bedeutung untersucht hat. Es lassen sich nämlich Wasser-Alkohol-Mastixgemische herstellen, die in den Grenzfällen durchaus die Eigenschaften hydrophober bezw. hydrophiler Sole zeigen. Die erste Art ist mehrfach schon berücksichtigt worden; sie wird erhalten, wenn man eine kleine Menge alkoholischer Mastixlösung in überschüssiges Wasser gießt. Daß wir es hier mit einem Suspensionskolloid zu tun haben, geht aus den Fällungsverhältnissen S. 367 hervor. Wenn man nun umgekehrt etwas Wasser mit einem Überschuß einer alkoholischen Mastixlösung verrührt, so erzielt man eine trübe, zähe Flüssigkeit, die leicht als Ganzes erstarrt und von Salzen nur in großen Konzentrationen entmischt wird, also eine Flüssigkeit, die durchaus einem Emulsionskolloid gleicht. Wahrscheinlich hat man es hier mit zwei flüssigen Phasen zu tun, einer mastixreichen, stark alkoholischen Lösung und einer mastixarmen, stark wässerigen, wie man es etwa auch bei einem Gelatine- oder Eiweißsol vor sich hat. Das hydrophobe Mastixsol enthält dagegen zäh-feste Mastixteilchen in einer schwach alkoholischen Lösung. Es wäre sicher von einigem Interesse, wenn man die Flockungsbedingungen in einem weiten Konzentrationsbereich verfolgen würde und so einen Übergang von einem hydrophoben zu einem hydrophilen Sol bezüglich der Elektrolytwirkung kennen lernte.

Trübungen in der Nähe des kritischen Mischungspunktes.

Friedländer [5]) hat die eigentümliche Erscheinung untersucht, daß zwei nicht völlig mischbare Flüssigkeiten dicht unterhalb

[1]) Siehe u. a. Loevenhart, Zeitschr. f. physiol. Chem. **41**, 177 (1904).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **38**, 432 (1901).
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **48**, 406 (1904).
[4]) Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. **1**, 335 (1907).
[5]) Zeitschr. f. phys. Chem. **38**, 385 (1901); siehe ferner Rothmund, Zeitschr. f. phys. Chem. **63**, 54 (1908).

Digitized by Google

ihres kritischen Mischungspunktes ein Temperaturgebiet durchschreiten, in dem sie sehr trübe erscheinen; ganz Analoges beobachtet man in Systemen Flüssigkeit — Gas in der Nähe des kritischen Punktes[1]). Diese trüben Lösungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie durchaus im Gleichgewicht sind; man kann die sie kennzeichnenden Eigenschaften — Grad der Trübung, Temperaturkoeffizient der inneren Reibung, Schaumbeständigkeit — umkehrbar von niederen wie höheren Temperaturen aus erreichen, und es läßt sich keine zeitliche Änderung erkennen. Dies ist das Eigentümliche der Erscheinung; denn man möchte annehmen, daß die Tröpfchen der einen Phase sich rascher vereinigen und die Flüssigkeiten sich entmischen müßten.

Füchtbauer[2]) macht darauf aufmerksam, daß, wenn die Tröpfchen der einen Phase so eng aneinander liegen, daß zwischen ihnen keine zweite Phase in Masse vorkommt, sie also innerhalb der doppelten molekularen Wirkungssphäre einander nahe sind, die Flüssigkeit im Gleichgewicht sein muß. Je zwei Tröpfchen wären dann nicht mehr voneinander unabhängig, sondern wirkten im molekulartheoretischen Sinne aufeinander ein, und da der Abstand nirgends größer als die doppelte Wirkungssphäre sein soll, so wäre für die ganze Flüssigkeit eine einzige Bedingungsgleichung gültig, sie verhielte sich thermodynamisch ganz so wie eine optisch homogene Lösung.

Dagegen sucht Donnan[3]) die Erscheinung dadurch zu erklären, daß nach Reinold und Rücker (siehe S. 276) bei sehr kleinen Dicken wieder ein Ansteigen der Oberflächenspannung statt haben soll, und daher vielleicht sehr kleine Tröpfchen noch eine endlich positive Grenzflächenspannung besitzen und stabil sind, während größere mit der Spannung null verschwunden sind.

Daß derartige Gebilde bei den Emulsionskolloiden vorkommen, ist möglich. Manche Eigenschaften derselben (Zähigkeit siehe S. 395 u. folg. u. a. m.) deuten aber darauf hin, daß die Heterogenität durchaus nicht so verfeinert, ja so unzerstörbar ist. Dort ist das schwer Umkehrbare, die Hysteresis u. dergl. auffallender als das ausgesprochen Umkehrbare der Friedländerschen Trübungen. Diese beweisen aber in jedem Fall — mag man sie erklären wie man

[1]) Altschul, Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 578 (1893); Travers u. Usher, Zeitschr. f. phys. Chem. **57**, 365 (1906); Young, Proc. Roy. Soc. **78**, 262 (1906).

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **48**, 552 (1904).

[3]) Chem. News **90**, 139 (1904); siehe ferner Smoluchowski, Drud. Ann. **25**, 205 (1908).

Digitized by Google

will —, daß ein fraglos disperses System mit kleiner Grenzflächenspannung überaus stabil sein kann. Man braucht daher bei vielen Emulsionskolloiden gar nicht anzunehmen, daß sie besondere Schutzhüllen u. dergl. (siehe S. 459) haben: wenn es sich um zwei flüssige Phasen handelt, die sich bezüglich ihrer Zusammensetzung so wenig unterscheiden, so genügt für eine mäßig große Stabilität, daß ihre Grenzflächenspannung kleine Werte hat. Zur Zeit wäre es ein aussichtsloses Unternehmen, die Emulsionskolloide darnach einteilen zu wollen, wodurch ihre jeweilige Stabilität bedingt ist. Wichtig ist nur, was schon mehrfach hervorgehoben wurde, wie wesentlich sie sich dadurch von den Suspensionskolloiden unterscheiden, daß die Wechselwirkung zwischen dem Dispersionsmittel und disperser Phase, sei es zur Bildung wenig verschiedener Phasen mit kleiner Grenzflächenspannung, sei es zur Bildung von Schutzhüllen führt.

Das Emulgieren; die Bildung von Myelinformen.

Schon auf S. 458 wurde näher darauf eingegangen, wie man sich die emulgierende Wirkung der Seife auf Öl vorzustellen hat. Bei den damals erwähnten Versuchen war aber ein äußerer Druck vorhanden, der das Öl in das Dispersionsmittel hineintrieb. Es ist nun noch zu besprechen, wie das Emulgieren unter gewöhnlichen Umständen vor sich geht. Nach den Untersuchungen von Quincke[1]) kann man sich etwa folgendes Bild davon machen: Ölsäure in reinem Wasser wird nicht emulgiert; wie schon S. 457—458 hervorgehoben wurde, muß etwas Seife anwesend sein. Besonders ausgesprochen wird das Bestreben der Ölsäure sich zu emulgieren, wenn man eine alkalische Lösung mit ihr in Berührung bringt und diese dann verdünnt oder durch Wasser ersetzt. Es entstehen kolben- und wurmartige Auswüchse an der Ölsäure — die Myelinformen —, die das Bestreben zeigen, Öltröpfchen abzusondern, so daß schließlich eine Verteilung des Öles im Wasser bewirkt wird. Man erhält dieselbe Erscheinung, wenn man eine Lösung von ölsaurem Alkali in Öl mit Wasser zusammenbringt.

Folgende Kette von Vorgängen ist hierbei wahrscheinlich: das ölsaure Alkali ist bestrebt, sich zwischen Ölsäure und Wasser zu verteilen. Ölsaures Alkali löst sich z. T. in viel Wasser, bildet aber mit Ölsäure zusammen in Wasser schwerlösliche Massen. An der Grenze Ölsäure — Wasser wird sich also eine Haut von saurem, ölsaurem Salz bilden, die für Wasser durchlässig ist. Ganz ähnlich

[1]) Pflüg. Arch. **19**, 129 (1879); Wied. Ann. **53**, 593 (1894).

Digitized by Google

wie bei den auf S. 135 beschriebenen Versuchen von Traube, wird jetzt etwas Wasser in die Ölsäurephase dringen, um weiter ölsaures Alkali zu lösen, und man beobachtet dementsprechend Auswölbungen an der Ölsäurephase. Diese werden nun ausgesprochener dadurch, daß durch Adsorption des im Wasser gelösten, ölsauren Alkalis die Grenzflächenspannung erniedrigt wird; dies kann nicht völlig gleichmäßig geschehen, es sind daher Stellen verschiedener Grenzflächenspannung vorhanden, was zu Bewegungen der Auswüchse an der Ölsäurephase den Anlaß gibt (wie sie auf S. 212 u. folg. beschrieben wurden)[1]). Schließlich bedingen diese Verschiedenheiten in der Grenzflächenspannung auch die Ablösung von Tropfen (siehe S. 214).

Das Verhalten der Ölsäure wurde als Beispiel gewählt. Voraussichtlich hat man es immer, wenn amorphe Stoffe oder Gele in Flüssigkeiten emulgiert werden — auch z. B. beim Lösen von Eiweißstoffen durch Alkali, von Zinnsäure in Ammoniak (siehe S. 451 u. 455) u. a. m. —, mit ähnlichen Bedingungen zu tun. Ein Teil der zu emulgierenden Phase löst sich im Dispersionsmittel als Stoff, der stark adsorbiert wird. Ausbauchungen durch Quellen oder durch Eindringen von Flüssigkeit durch eine halbdurchlässige Wand und Bewegungen durch Verschiedenheiten in der Grenzflächenspannung bei der Adsorption verursachen dann die weitere Verteilung. In anderen Fällen scheint es wesentlich zu sein, daß das natürliche Gel von einer schützenden Haut befreit wird, damit das Dispersionsmittel einwirken kann; so erklärt sich wohl z. B., daß sich eine Stärke, auf die eine verdünnte Lösung von Permanganat oder ein anderes Oxydationsmittel eingewirkt hat, viel leichter in schwach alkalischem Wasser löst, als eine nicht vorbehandelte[2]).

b) Systeme mit festem Dispersionsmittel.

Allgemeines.

Zu den Systemen mit festem Dispersionsmittel und flüssiger disperser Phase gehören vor allem die Gele, Gebilde, die (wenn auch nicht ausschließlich) beim Abkühlen oder Eintrocknen von Emulsionskolloiden auftreten. Bei den Suspensionskolloiden erhält man gewöhnlich keine Gallerten, sondern findet bei ähnlicher Behandlung die disperse Phase bald als kleine, staubartige, bald als große, schwammige Flocken, oder als hornartige

[1]) siehe auch Quincke, Wied. Ann. **35**, 608 (1888).
[2]) siehe Wolff, C. R. **141**, 1046 (1905).

Digitized by Google

Lamellen, Spiegel u. dergl. vor. Es ist meist sehr schwer zu entscheiden, ob man es mit ein- oder mehrphasigen Systemen zu tun hat (siehe schon S. 268); manchmal ist nicht zu verkennen, daß die einzelnen festen Teilchen, mit festen oder flüssigen Häutchen umgeben, nebeneinander gelagert sind; in anderen Fällen möchte man nur eine einzige amorph-feste Phase annehmen. Daß man sehr wenig über diese Gebilde weiß, ist nicht zu verwundern, wenn man bedenkt, wie stark kleine Mengen von Fremdstoffen, lokale Temperaturbedingungen und Grenzflächeneigenschaften die Abscheidung beeinflussen. Einige allgemeine Gewichtspunkte sollen erst in einem späteren Abschnitt (S. 527) kurz gestreift werden.

Die Gele sind zweiphasige Systeme, aus sehr dünnen, zusammenhängenden Wänden von amorph-fester Substanz bestehend, die mit Flüssigkeit erfüllte Hohlräume umschließen. Diese schon früher mehrfach vertretene Auffassung wurde von Bütschli[1]) durch mikroskopische Untersuchungen für Gelatine, geronnenes Eiweiß, Gummi, Zellulose, Agar-Agar, Stärke und Kieselsäuregallerte endgültig bewiesen. Die Struktur ist so außerordentlich fein, daß man sie nur mit den stärksten Vergrößerungen, oft bloß unter besonderen Bedingungen, sehen kann (siehe S. 491).

Von den Veränderungen, die die Gele erfahren können, sind drei vor allem wichtig: die Sol-Gelumwandlung wurde schon in ihren hauptsächlichsten Eigentümlichkeiten besprochen (siehe S. 416 u. folg.); zu erörtern wären noch die Vorgänge der Flüssigkeitsabgabe und -aufnahme der Gele und der Übergang der amorph-festen Substanz in kristallinisch-feste.

Die Flüssigkeitsabgabe und -aufnahme durch Gele zeigt sehr verschiedenes Gepräge, je nachdem das amorph-feste Gerüst starr und wenig veränderlich ist wie bei den Gelen der Kieselsäure, der Metalloxyde u. a., oder elastisch und veränderlich wie bei den Gelen der Gelatine, des Agar-Agar u. a. Bei den elastischen Gelen ist die Flüssigkeitsaufnahme nichts anderes als der wichtige Vorgang der Quellung.

Ehe auf diese Verhältnisse eingegangen wird, sollen erst einige Eigenschaften, vor allem der elastischen Gele, betrachtet werden.

---

[1]) Untersuchungen über mikroskopische Schäume und das Protoplasma, Leipzig 1892. — Untersuchungen über Strukturen, Leipzig 1900. — Verh. d. naturwissensch.-mediz. Vereins, Heidelberg N. F. **5**, 89, 230, 360 (1893—1894); **6**, 287 (1900). — Abhandl. d. königl. Gesellsch. d. Wissensch. z. Göttingen **40**, 68 (1896).

Digitized by Google

Die besonderen Eigenschaften der wenig elastischen Gele werden zweckmäßig erst besprochen, wenn auf ihr Verhalten bei der Flüssigkeitsabgabe und -aufnahme die Rede kommt.

Auch im folgenden handelt es sich, wenn nicht ausdrücklich anderes bemerkt wird, stets um Wasser als Hauptbestandteil der flüssigen Phase.

Mechanische Eigenschaften der Gele (Elastizität, Zähigkeit usw.).

Die Frage nach der Dichte der Gele hängt so sehr mit der Quellung zusammen, daß sie besser später (S. 497) besprochen wird; aber die elastischen Eigenschaften mögen vorweggenommen werden. Diese sind deshalb wichtig, weil sie außerordentlich eng mit einer Reihe anderer Vorgänge (dem Gelatinieren und Quellen) verknüpft sind, und weil sich bei den Gelen besser als bei anderen „festen" Körpern die einfachsten Parameter bestimmen lassen, auf die man zweckmäßig die mechanischen Eigenschaften zurückführt.

Reiger[1]) hat mit Erfolg versucht, die Elastizitätstheorie Maxwells, die keine besonderen Annahmen über die Struktur der Körper macht, auf Gelatinegallerten (und auch andere amorphe Körper) anzuwenden und bei der Bedeutung, die möglicherweise einem Zurückgehen auf die in dieser Theorie benutzten Größen zukommt, möge kurz der Gedankengang Maxwells entworfen werden.

Eine äußere, mechanische Deformation S eines elastischen Körpers erzeuge, der Grundannahme der Elastizitätstheorie entsprechend, eine proportionale innere Spannung F; man hat also

$$F = E \cdot S, \qquad 1)$$

wo E der Elastizitätsmodul ist. Hat der Körper eine praktisch unendlich große innere Reibung, so gleicht sich die innere Spannung im Laufe der Zeit nicht aus, sondern sie ändert sich nur insofern, als die äußere Deformation sich im Laufe der Zeit ändert. Man hat demgemäß

$$\frac{dF}{dz} = E \cdot \frac{dS}{dz}. \qquad 2)$$

Anders liegt es aber, wenn die Teilchen des Körpers gegeneinander verschiebbar sind; dann gleicht sich die innere Spannung aus, selbst wenn die äußere Deformation unverändert bleibt. Maxwell macht die einfache Annahme, daß diese zeitliche Abnahme proportional der jeweiligen inneren Spannung ist (einfachstes Gesetz zeitlicher Änderung wie beim Wärmeausgleich, der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit u. a.), daß also

[1]) Phys. Zeitschr. **2**, 213 (1901).

Digitized by Google

$$-\frac{dF}{dz} = kF \qquad 3)$$

integriert

$$\ln \frac{F}{E \cdot S} = -kz \qquad 4)$$

oder

$$F = E \cdot S \cdot e^{-kz}. \qquad 5)$$

Aus Gleichung 4 erkennt man, daß k eine reziproke Zeit ist — die linke Seite hat ja keine Dimension —; also $k = \frac{1}{Z}$, und zwar bezeichnet man Z als die Relaxationszeit des Körpers; dies ist, wie man aus 5 ersieht, die Zeit, die nötig ist, damit die Spannung auf $\frac{1}{e}$ ihres ursprünglichen Betrages herabsinkt.

Ist nun S nicht konstant sondern variabel, so erhält man unter Berücksichtigung der Gleichungen 3 zu 2 und nach Einsetzen des Wertes für k die Differentialgleichung

$$\frac{dF}{dz} = E\frac{dS}{dz} - \frac{F}{Z}. \qquad 6)$$

Besonders wichtig ist der Fall, daß die äußere Verschiebung von der Zeit in der Weise abhängt, daß die Verschiebungsgeschwindigkeit $\frac{dS}{dz}$ konstant ist. Dies trifft z. B. zu für Vorgänge, bei denen die innere Reibung eingreift; denn dann führt ja die äußere Verschiebung nicht zu einem durch die innere Spannung ausgeglichenen Gleichgewichtszustand, sondern zu einer stationären Bewegung. Integriert man Gleichung 6 für diesen Fall, so ergibt sich

$$F = E \cdot Z\frac{dS}{dz} - ce^{-\frac{z}{Z}}, \qquad 7)$$

wo c eine neue Integrationskonstante ist. Nach unendlich langer Zeit hat sich der stationäre Zustand eingestellt, das zweite Glied fällt fort, und man erhält

$$F = E \cdot Z\frac{dS}{dz}. \qquad 8)$$

Das Verhältnis der nun wirksamen Spannung F zur Verschiebungsgeschwindigkeit ist aber offenbar der Koeffizient der inneren Reibung η: je größer bei gegebener Verschiebungsgeschwindigkeit die Spannung ist, die eine reibende Schicht in ihre alte Lage zurückzuführen sucht, um so größer ist die Zähigkeit des Körpers. Es ist demgemäß der Koeffizient der inneren Reibung

$$\eta = E \cdot Z \qquad 9)$$

Digitized by Google

gleich dem Produkt aus Elastizitätsmodul und Relaxationszeit.

Was nun die Messung der Größen E und Z betrifft, so ist zunächst zu bedenken, daß der Elastizitätsmodul von der Art der Deformation abhängt, der man den Körper unterwirft. Zwei Deformationen sind da zu unterscheiden: Dehnung und Scheerung. In Gleichung 9 ist der Elastizitätsmodul E_S der Scheerung einzusetzen, denn es handelt sich ja bei einer stationären Verschiebung um eine scheerende Verschiebung einer bewegten Schicht gegen eine andere. E_S läßt sich direkt etwa durch Torsionsversuche an Zylindern des Gels messen. Leichter ist aber die Messung des Elastizitätsmoduls E_D der Dehnung, aus dem dann mit Hilfe einer weiteren Bestimmung E_S abgeleitet werden kann.

Man findet E_D, wenn man einen Zylinder (oder ein Band) des Gels mit Hilfe eines angehängten Gewichtes P dehnt und die Längenänderung Δl bestimmt. Ist die Länge des Zylinders l, sein Durchmesser 2 r, so ist bei nicht allzustarker Dehnung die Längenänderung der Länge und dem Gewicht proportional, dem Querschnitt umgekehrt proportional, und der Proportionalitätsfaktor ist das Reziproke des Elastizitätsmoduls; denn je elastischer der Körper, um so geringer die Dehnung. Also

$$\Delta l = \frac{1}{E_D} \cdot \frac{P \cdot l}{\pi r^2} \quad \text{und} \quad E_D = \frac{P \cdot l}{\pi r^2 \Delta l}.$$

Um E_S zu finden, muß man noch das Verhältnis der relativen Querkontraktion zu der relativen Längenänderung kennen, den der Zylinder bei einer Dehnung erfährt.

$$\mu = \frac{\Delta 2r}{2r} : \frac{\Delta l}{l}.$$

Aus der Theorie der Elastizität ergibt sich dann, worauf hier nicht näher einzugehen ist, daß $E_S = \frac{E_D}{2(1+\mu)}$ ist.

Um die Relaxationszeit zu messen, benutzt Reiger die Doppelbrechung, die Gele bei mechanischen Deformationen zeigen (siehe schon S. 398, ferner S. 484). Aus dem zeitlichen Verlauf der Doppelbrechung bei konstanter Deformation ergibt sich Z in folgender Weise: der Gangunterschied der doppelt gebrochenen Strahlen ist der inneren Spannung proportional; also

$$D = K F;$$

nach Gleichung 5 (nach Einsetzen von $k = \frac{1}{Z}$) ist zur Zeit z_1

$$D_1 = K \cdot E \cdot S e^{-\frac{z_1}{Z}}$$

Digitized by Google

zur Zeit z_2 ist

$$D_2 = K \cdot E \cdot S \cdot e^{-\frac{z_2}{Z}},$$

folglich

$$\frac{D_1}{D_2} = e^{\frac{z_2 - z_1}{Z}} \quad \text{oder} \quad Z = \frac{z_1 - z_2}{\ln D_1 - \ln D_2}.$$

Aus dem Produkt $E_S \cdot Z$ ergibt sich der Koeffizient η der Zähigkeit, der für Gele direkt noch nicht gemessen wurde.

Es ist auf diese Theorie deshalb näher eingegangen worden, weil uns bei der Änderung des Elastizitätsmoduls und der Relaxationszeit von Gelatinegelen durch Salze und andere Stoffe genau dieselben Gesetze entgegentreten — und zwar auch in Einzelheiten — die uns schon bei der Beeinflussung der Sol-Gelumwandlung von Gelatinesolen (S. 418) begegnet sind. Diese Betrachtungen gelten auch zunächst für homogene amorphe Stoffe; der Umstand, daß wir es bei den Gelen mit heterogenen Gebilden zu tun haben, bedingt weitere Mannigfaltigkeiten, die sich zur Zeit noch schwer übersehen lassen. Immerhin gewähren die bisherigen Messungen an Gelatinegelen einen ersten Überblick.

Sie sind hier, wie auch sonst bei der Gelatine (siehe S. 416) durch Hysteresiserscheinungen stark erschwert. So beschreibt Fraas[1]) vor allem, wie frisch gegossene Gelatinezylinder erst nach drei bis vier Stunden einen praktisch konstanten Wert des Elastizitätsmoduls zeigen: die Dehnung ist anfangs größer als nach dieser Zeit. Die Geschwindigkeit, mit der dieser Umwandlungsvorgang verläuft, ist etwas größer als bei einem logarithmischen Verlauf. Es lassen sich aber bei gleichmäßigem Arbeiten genügend zuverlässige Werte erhalten.

Was zunächst die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls E_D von dem Gelatinegehalt betrifft, so wächst er nach den Versuchen von Leick[2]) nahezu proportional dem Quadrate des Gehalts, wie aus der nachfolgenden Tabelle hervorgeht:

Tabelle 114.

c Gelatinegehalt in %	$E \frac{kg}{(mm)^2} \cdot 10^3$	$k = \frac{E_D}{c^2}$
10,0	2,42	2,4
10,2	2,66	2,6
18,6	9,78	2,8
18,9	9,77	2,7
30,0	15,45	1,7
32,0	21,57	2,1
45,0	29,44	1,5

[1]) Wied. Ann. **53**, 1082 (1894).
[2]) Drud. Ann. **14**, 139 (1904).

Digitized by Google

Für die Relaxationszeit liegen nur einige wenige Messungen von Reiger[1]) vor, nach denen sie auch sehr stark mit steigendem Gelatinegehalt wächst; es ist $Z = 600$ sec für ein 10 %ig Gel und $Z = 2500$ sec für ein 20 %iges. Nach Formel 9 S. 477 ist eine sehr große Steigerung der Zähigkeit mit wachsendem Gelatinegehalt zu erwarten.

Versuche mit Gelen, die Fremdstoffe enthalten, haben Fraas und vor allem Leick angestellt; sie maßen Elastizitätsmodule, während Reiger einige Relaxationszeiten bestimmte. Das Ergebnis ist, daß Chloride und Nitrate den Elastizitätsmodul erniedrigen, Sulfate ihn wenig, Glyzerin und Rohrzucker ihn merklich erhöhen. Die beiden letzten Stoffe erhöhen auch die Relaxationszeit beträchtlich (Rohrzucker in 0,3 mol. Lösung von 600 sec auf 1400 sec), während ein Salzzusatz sie stark erniedrigt. Wenn auch die E_D-c-Kurven von Leick nicht gerade sehr gleichmäßig verlaufen, so darf man doch wohl, um einen Vergleich zu erhalten, die Werte des E_D für molare Lösungen der Fremdstoffe bei einem ca. 20 %igen Gelatinegel nebeneinanderstellen. Da der Gehalt und die Vorgeschichte der Gelatine nicht ganz die gleichen waren, mußte auch der Wert E_D für das reine Gel mit aufgeführt werden.

Tabelle 115.

Gelöst. Fremdstoff	E_D reines Gel	E_D frmdsthlt. Gel	Δ (E_D reines Gel — E_D frmdsthlt. Gel) in %
LiCl	770	320	— 59
NaCl	820	540	— 34
KCl	720	410	— 43
KNO_3	640	410	— 36
Na_2SO_4	630	660	+ 5
Rohrzucker	670	1000	+ 50

Auf die Reihenfolge kann bei diesen Versuchen noch kein Gewicht gelegt werden; hervorzuheben ist nur, daß wie bei der Sol-Gelumwandlung Sulfate und hydroxylhaltige Stoffe (Glyzerin verhielt sich so wie Rohrzucker) in einem Sinne wirksam sind, Chloride, Nitrate im entgegengesetzten, und daß die Wirkung durchaus die zu erwartende ist: was das Gel elastischer, weniger nachgiebig macht, begünstigt die Gelbildung, was es nachgiebiger und weniger elastisch macht, benachteiligt sie.

Bedenkt man, daß sowohl Elastizitätsmodul wie Relaxationszeit durch Fremdstoffe beeinflußt werden, so läßt sich begreifen, wie verwickelt deren Einfluß auf die Zähigkeit des Gels sein muß.

[1]) loc. cit. S. 476.

Digitized by Google

Die Zähigkeit des Sols ist wiederum abhängig von der des Gels und der der Flüssigkeit, und die zeitliche Änderung der Zähigkeit war erst ein Maß für das Sol-Gelumwandlungsbestreben (siehe S. 417). Unter diesen Umständen ist es wohl aussichtslos, unmittelbar die Wirkung der Fremdstoffe auf die Sol-Gelumwandlung klarlegen zu wollen; erst wenn man weiß, wie sie die verhältnismäßig einfachen Parameter, Elastizitätsmodul und Relaxationszeit, beeinflussen, darf man hoffen, diese verwickelten Verhältnisse entwirren zu können.

Zu diesen quantitativen Ergebnissen ist nur noch hinzuzufügen, daß $\mu = \frac{\Delta 2r}{2r} : \frac{\Delta l}{l}$ nach Versuchen von Maurer[1]), Bjerkén[2]) und Fraas[3]) bei kleinen Dehnungen gleich $^1/_2$ ist; dies bedeutet, wie ein Vergleich der Ausdrücke $\pi r^2 l$ und $\pi (r - \Delta r)^2 (l + \Delta l)$ zeigt, daß sich das Gesamtvolum bei einer Dehnung nicht ändert. Bei Gelatinegelen ist übrigens, wie Bjerkén gezeigt hat, auch bei großen Dehnungen das Volum so gut wie streng konstant. Möglicherweise ist die Volumänderung des festen Gerüstes so gering, daß nur das bei so kleinen Kräften praktisch unveränderliche Volum der Flüssigkeit zur Geltung kommt.

Die disperse Natur eines Gels macht sich bei diesen Versuchen nicht in auffallendem Maße geltend, oder richtiger, sie dürfte sich erst bei weiterem Eindringen in die Eigentümlichkeiten der Gele äußern. Sehr entschieden macht sie sich aber in Versuchen bemerkbar, die Barus[4]) anstellte, um die Kompressibilität von Gelatinegelen kennen zu lernen. Seine Anordnung war die folgende: das Gel befand sich in einem Kapillarrohr, grenzte oben an einen Quecksilberfaden, der fest in seiner Lage gehalten wurde, unten gleichfalls an einem Quecksilberfaden, der, mit einer hydraulischen Pumpe verbunden, den Druck übertrug. Die Verschiebung des unteren Meniskus bei bekannten Drucken gestattete die Berechnung der Kompressibilität.

Bei mäßigen Drucken war die Kompressibilität des Gelatinegels anscheinend ziemlich groß, $\beta = 10 \cdot 10^{-6}$, wenn man bedenkt, daß die Kompressibilitätskoeffizienten fester Körper meist in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{-6}$ liegen. Stieg die Temperatur, so wuchs die

[1]) Wied. Ann. **28**, 628 (1886).
[2]) Wied. Ann. **43**, 817 (1891).
[3]) Wied. Ann. **53**, 1089 (1894).
[4]) Americ. Journ. of Science **6**, 285 (1898); Science **8**, 681 (1898).

Digitized by Google

Kompressibilität regelmäßig an und erreichte, sobald das Gel sich in ein Sol verwandelt hatte, den Wert $48 \cdot 10^{-6}$, der dem des Wassers gleich ist.

Wenn aber der Druck allmählich gesteigert wurde, so spitzte sich der untere Quecksilbermeniskus konisch zu, es schnürte sich ein Quecksilberkügelchen vorne ab, und dies wurde dann mit großer Geschwindigkeit unter Umständen 10—20 cm weit in das Gel hinaufgeschossen (siehe Fig. 67). Dieser Vorgang wiederholte sich in regelmäßiger Folge mehrmals bei konstant gehaltenem Drucke. So wurden in einem Fall in einem 10 %-igen Gelatinegel zwölf kleine Quecksilberkugeln gezählt, deren Durchmesser weniger als $^1/_{10}$ mm war, und die in regelmäßigen Abständen in der Achse des Kapillarrohrs verteilt lagen, das oberste 12, das unterste 1 cm vom unteren Meniskus entfernt.

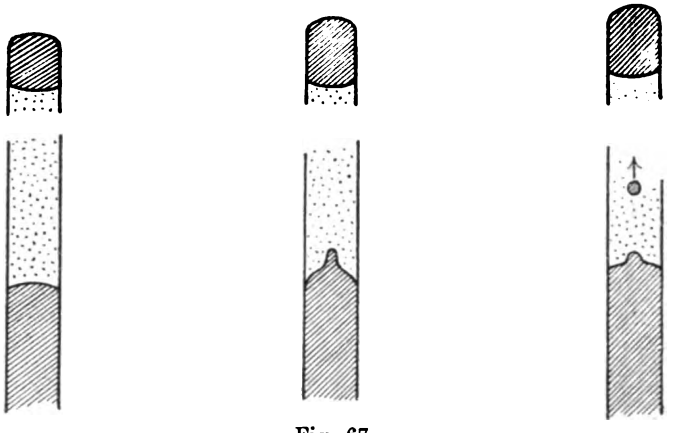


Fig. 67.

Die Erklärung, die Barus für diese Erscheinung gibt, ist, etwas modifiziert, die folgende: das feste Gerüst des Gels bedingt, daß es sich zunächst wie ein fester Körper verhält, also z. B. den Druck sich nicht sehr weit ins Innere fortpflanzen läßt. Die mit Flüssigkeit erfüllten Hohlräume heben aber diesen Charakter eines festen Körpers zum Teil wieder auf; es werden so die an den Wänden der Kapillaren haftenden Teile des Gerüstes weniger nachgiebig sein als die über die Achse der Kapillaren gespannten Querwände. Diese weichen ihrer Elastizität entsprechend aus, und so kommt das konische Vordringen des Meniskus zu Stande. Schließlich zerreißen die Querwände, es entsteht ein enger Flüssigkeitskanal; in diesen wird das Quecksilberkügelchen das bei dem plötzlichen Nachgeben des Widerstandes von der Quecksilber-

Digitized by Google

spitze abgerissen wurde, hineingeschleudert, und der in dem Flüssigkeitskanal sich fortpflanzende Druck treibt es vorwärts. Nun bedingt der weiter wirkende Druck des unteren Meniskus ein Zusammenschmelzen des zerrissenen Gels. Dadurch wird einmal der Kanal hinten verstopft, der Druck pflanzt sich nicht mehr bis zum abgestoßenen Kügelchen fort, es kommt zur Ruhe; andererseits muß sich an den neuen Querwänden nach einiger Zeit das gleiche Spiel, wenn auch mit geringerer Intensität, erneuern. Der Umstand, daß der Druck lokal wirkend die Wände des Gels zerreißt, auf das Volum wirkend einen verschweißenden Einfluß ausübt, führt zu der Selbstregulierung, die bei allen periodischen Vorgängen zu fordern ist.

Die mit dieser Versuchsanordnung beobachtete Kompressibilität des Gels ist hiernach nicht als eine wahre anzusehen, sondern als ein Kompromiß aus der Kompressibilität der Flüssigkeit und den elastischen Eigenschaften der Wände zu betrachten.

Die thermischen Eigenschaften der Gele.

Auch bei den thermischen Eigenschaften der Gele tritt ihre disperse Natur deutlich zu Tage. Einmal ist der kubische, thermische Ausdehnungskoeffizient eines Gelatinegels von dem der in ihm enthaltenen Flüssigkeit wenig verschieden: Bjerkén[1]) fand für ein Glyzeringel der Gelatine zwischen 13 und 32° einen Wert von 0,00047, während das benutzte Glyzerin zwischen 11 und 40° einen von 0,00046 hatte. Es ist nicht weiter merkwürdig, daß sich hier vor allem die stärker sich ausdehnende Flüssigkeit geltend macht.

Sehr auffallend ist aber das Verhalten von gedehnten Gelatinegelen. Bjerkén beobachtete nämlich, daß sie einen negativen Ausdehnungskoeffizienten haben: erwärmt man rasch, so zieht sich das Gel zusammen, kühlt man schnell ab, so dehnt es sich aus. Allerdings wird diese Erscheinung dadurch verdeckt und verzerrt, daß sich stets Nachwirkungen darüber lagern: bei sehr langsamem Erwärmen dehnt sich das Gel aus. Es seien daher keine Zahlenbelege mitgeteilt, nur eine Kurve Bjerkéns mag angeführt werden (Fig. 68). in die als Ordinaten die Ausdehnungen (in einem durch das Experiment gegebenen Maßstab), als Abszissen die Temperaturen eingezeichnet sind.

Wie es thermodynamische Überlegungen verlangen, erwärmt sich — nach Versuchen desselben Autors — umgekehrt ein Gelatinegel beim Ausdehnen und kühlt sich beim Zusammendrücken ab.

[1]) loc. cit. S. 481.

Digitized by Google

Dies Verhalten ist nun eng mit der Gelnatur verknüpft; denn Bjerkén fand, daß trockene Gelatine wie auch das Glyzerin bezw. Wasser über 4° einen normalen positiven Ausdehnungskoeffizienten haben; erst das disperse System zeichnet sich in der beschriebenen Weise aus.

Wichtig ist nun, was schon früher bekannt war, daß Kautschuk[1]) sich durchaus analog verhält: von einem Zustand gewisser Spannung ab hat er einen negativen Ausdehnungskoeffizienten, erwärmt sich dementsprechend beim Ausdehnen und kühlt sich beim Zusammendrücken ab.

Wie möglicher Weise dies abnorme Verhalten der Gele zu Stande kommt, kann erst an einer späteren Stelle (S. 508) kurz angedeutet werden.

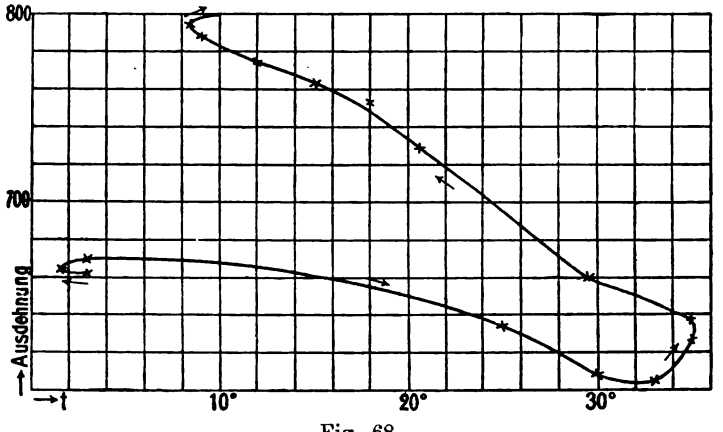


Fig. 68.

Die optischen Eigenschaften der Gele.

Von diesen ist in erster Reihe die durch Deformationen erzeugte Doppelbrechung zu nennen, die schon mehrfach erwähnt wurde (S. 398 u. 478). Sie ist für Gelatinegele besonders von Bjerkén[2]) und Leick[3]) untersucht worden, bei denen sich weitere experimentelle Einzelheiten über die Meßmethode u. dergl. finden. Man bestimmt bei diesen Versuchen stets den Phasenunterschied zwischen außerordentlichem und ordentlichem Strahl nach dem Durchtritt durch eine Gelatineplatte, indem man mit dem analysierenden Nikol Helligkeitsmaxima und -minima aufsucht. Die Doppelbrechung

[1]) siehe u. a. Bjerkén, Wied. Ann. **43**, 819 (1891).
[2]) loc. cit. S. 481.
[3]) loc. cit. S. 479.

Digitized by Google

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF

selbst bemißt man als Differenz der Brechungsexponenten des außerordentlichen und ordentlichen Strahls $D = n_e - n_0$. Diese Größe ergibt sich aus der Dicke der Platte d, dem Phasenunterschied Δ und der Wellenlänge des beleuchtenden monochromatischen Lichts nach der Gleichung

$$D = n_e - n_0 = \frac{\lambda \cdot \Delta}{d},$$

die sich leicht aus den Grundgleichungen der Theorie des Lichts ableitet.

Leick fand nun, daß die Größe D der relativen Längenänderung bei der Dehnung $\frac{\Delta l}{l}$ weitgehend proportional ist; er bezeichnet die Größe $[D] = D : \frac{\Delta l}{l}$ als spezifische Doppelbrechung uud benutzt sie als Variable beim Verfolgen der weiteren Abhängigkeiten.

Es ergibt sich, daß die spezifische Doppelbrechung dem Gelatinegehalt sehr nahe proportional ist, wie man aus der nachfolgenden Tabelle erkennt.

Tabelle 116.

c Gelatinegehalt in %	$[D] \cdot 10^5$	$k = [D] \cdot 10^5 : c$
10,0	41,3	4,1
10,2	48,9	4,8
18,6	85,6	4,6
18,9	94,1	5,0
30,0	125,0	4,2
32,0	165,2	5,2
45,0	215,9	4,8

Im Sinn entspricht diese Änderung der spezifischen Doppelbrechung mit dem Gelatinegehalt ganz der des Elastizitätsmoduls (Tabelle S. 479). Verknüpft man die dort erhaltene quadratische Abhängigkeit

$$E_D = k c^2$$

mit der hier gefundenen, so ergibt sich die Beziehung

$$[D] = \text{konst.} \sqrt{E_D}.$$

Die spezifische Doppelbrechung ist der Wurzel aus dem Elastizitätsmodul proportional.

Salze beeinflussen das [D] in einem ähnlichen Sinne wie sie den E_D verändern: die Chloride und Nitrate verringern die Doppelbrechung, die Sulfate lassen sie praktisch unverändert. Und doch würde man sich täuschen, wenn man annähme, die Salze änderten nur den Elastizitätsmodul und durch diesen mittelbar die

Digitized by Google

Doppelbrechung auf Grund der eben erwähnten Beziehung. Leick macht darauf aufmerksam, daß dann die Konstante der genannten Gleichung auch bei den Salzgelen den gleichen Wert haben müßte wie bei den reinen, was nicht zutrifft. Die Doppelbrechung hängt also noch in spezifischer Weise von den Salzen ab. Daß die Doppelbrechung nicht bloß mittelbar von Zusätzen beeinflußt wird, geht schlagend aus der Tatsache hervor, daß Glyzerin und Zucker sie gleichfalls verringern, während sie den Elastizitätsmodul erhöhen. Übrigens folgt schon aus den Überlegungen auf S. 478—479, daß die Doppelbrechung auch noch von anderen Variablen als dem Elastizitätsmodul abhängt, und daß daher ein strenger Parallelismus zwischen letzterem und der spezifischen Doppelbrechung nicht zu erwarten ist.

Von anderen optischen Eigenschaften mag noch erwähnt werden, daß die Gelatine im natürlichen Zustand die Ebene des polarisierten Lichtes dreht — ein Einfluß, der selbstverständlich bei den berührten Versuchen über die Doppelbrechung berücksichtigt wurde —; es zeigt sich, daß auch hier die Chloride und Sulfate die spezifische Drehung herabsetzen, während Sulfat sie unverändert läßt und Glyzerin sie nur wenig erniedrigt.

Leick hat außerdem gelegentlich dieser Untersuchung die Brechungsexponenten der verschiedenen Gelatinegele bestimmt, über die aber nichts wesentlich auszusagen ist.

Eine Reihe anderer Eigenschaften der Gele, die Diffusion und Leitfähigkeit gelöster Stoffe in ihnen u. a. m., werden zweckmäßig erst vorgenommen, wenn die Frage nach dem Verhalten der Flüssigkeit in den Gelen, wie sie bei der Betrachtung der Flüssigkeitsaufnahme und -abgabe zur Geltung kommt, erörtert worden ist.

Die Flüssigkeitsabgabe und -aufnahme bei wenig elastischen Gelen.

Zu den wenig elastischen Gelen gehörten, wie erwähnt, das Gel der Kieselsäure, der Zinnsäure und verwandte Gebilde, die amorphen Metalloxydhydrate (von Al_2O_3, Fe_2O_3 u. a.) u. a. m.

Das meiste, was man über die Flüssigkeitsabgabe und -aufnahme dieser Systeme weiß, haben die Arbeiten von van Bemmelen[1])

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **5**, 466 (1894) (Kupferoxyd); **13**, 233 (1897); **18**, 14 u. 98 (1898); **30**, 265 (1902); (Kieselsäure; diese Arbeiten sind vor allem wichtig); **20**, 185 (1899); ferner gemeinsam mit Klobbie, Journ. f. prakt. Chem. **46**, 497 (1892) (Eisenoxyd). Zeitschr. f. anorg. Chem. **49**, 125 (1906) (Zirkonsäure). Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas **7**, 37 (1888) (Kieselsäure, Zinnsäure, Aluminium-, Eisen- und Chromoxyd).

Digitized by Google

ans Licht gefördert; er hat vor allem das Verhalten der Kieselsäuregele verfolgt, auf die in erster Linie Bezug genommen wird. Die anderen Gebilde verwandter Art benehmen sich in den Hauptzügen durchaus ähnlich. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß die Gele in Räumen von konstantem, bekanntem Wasserdampfdruck blieben und ihre Wasseraufnahme oder -abgabe durch Wiegen verfolgt wurde.

Es erhebt sich zunächst die Frage: inwiefern unterscheiden sich diese amorphen Hydrate von solchen, die man als chemische Verbindungen aufzufassen hat? Die wichtigsten Unterschiede sind die folgenden:

Der Wassergehalt der amorphen Hydrate variiert stetig in weiten Grenzen, und die Dampfdruckkurve ändert sich im allgemeinen stetig mit ihm. Während also ein chemisch definiertes Hydrat in Gegenwart seines Verwitterungsprodukts einen bestimmten Dampfdruck hat, der erhalten bleibt, solange noch etwas von ihm vorhanden ist (dreiphasiges System aus zwei unabhängigen Bestandteilen, also eine Freiheit), so daß bei einem etwaigen Abpumpen von Dampf einfach soviel Hydrat zersetzt wird, bis der Dampfdruck wieder erreicht ist, folgt das Gel dem ihm von außen aufgeprägten Dampfdruck; es verhält sich also wie eine Lösung, der man bei gegebener Temperatur eine stetige Folge von Dampfdrucken durch Änderung der Zusammensetzung zudiktieren kann.

Auch bezüglich der Verdampfungsgeschwindigkeit gleicht das Gel einer Lösung. Da beim Fortschreiten der Verdampfung die Konzentration zunimmt, der Dampfdruck abnimmt, sinkt auch die Verdampfungsgeschwindigkeit. Bei einem definierten Hydrat ist dagegen, solange der Dampfdruck konstant ist, die Verdampfungsgeschwindigkeit konstant; sie ändert sich sprungweise, sobald das Hydrat verschwunden ist.

Sobald man auf die Einzelheiten näher eingeht, unterscheidet sich aber ein Gel sehr merklich von einer stabilen Lösung. Es soll im Anschluß an van Bemmelen die Entwässerung und Wässerung von Kieselsäuregelen betrachtet werden, und zwar handelt es sich um Gele, die durch Vermengen von Silikatlösung mit verdünnter Salzsäure durch Zusatz von etwas Ammoniak erzeugt wurden (siehe S. 413). Sie sind zunächst, nachdem man das Wasser nach Möglichkeit hat abtropfen lassen, noch sehr wasserhaltig: auf 1 Mol SiO_2 kommen je nach dem ursprünglichen Gehalt der Lösungen 50—300 Mol Wasser. Entwässert man das Gel durch Pressen oder besser durch Stehenlassen über Schwefelsäurelösungen

Digitized by Google

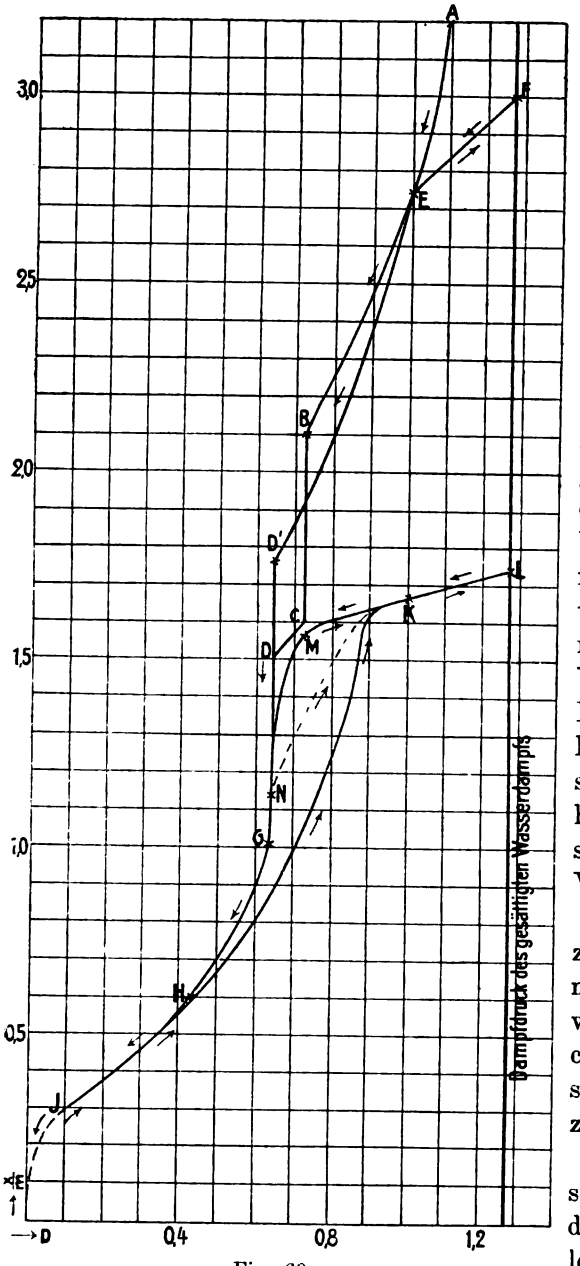


Fig. 69.

recht kontinuierlich, so ändern sich die Eigenschaften des Geles ganz stetig: bei einem Gehalt von 1 Mol SiO_2 auf 30—40 Mol Wasser läßt es sich schneiden; bei 20 Mol Wasser ist es ziemlich steif; bei 12 kann man es fein reiben, es hängt aber noch am Glas; bei 10 wird es bröcklich, bei 7—8 springen bisweilen Stücke elastisch auseinander, bei 6 ist es zu einem feinen, anscheinend trockenen Pulver zerreibbar. Wie sehr das Wasser im Gel in seinen Eigenschaften gewöhnlichem Wasser entspricht, geht daraus hervor, daß bei einem solchen mit 25 Mol Wasser die Verdampfungsgeschwindigkeit ziemlich konstant 248 mg pro Tag betrug, während unter den gleichen Umständen Wasser eine von 240 mg zeigte.

Dieser ganze Zustand des Gels, der in der Fig. 69 in seinem letzten Teil durch das Kurvenstück AB dargestellt wird, ist durchaus k e i n Gleichgewichtszustand. Die diesen Drucken zugeordneten Wassergehalte $\frac{x}{m}$ sind jene Werte, bei denen

Digitized by Google

die Entwässerungsgeschwindigkeit nicht mehr als 0,1 Mol H_2O pro Woche betrug. Ließ man das Gel bei einem konstanten Dampfdruck von 7,2 mm stehen, so hatte es - wie das Kurvenstück B C zeigt — in 14 Monaten noch 0,5 Mol Wasser verloren. Es geht also andauernd eine langsame Umwandlung vor sich, bei der immer mehr und mehr Wasser abgegeben wird. Vielleicht handelt es sich um nichts anderes als eine weitere Fortsetzung des Vorgangs, der mit der Verwandlung der diffundierenden Kieselsäure in die nicht diffundierende (siehe S. 407) einsetzt.

Intermediäre Gleichgewichte sind aber auf dem Kurvenstück A B C (und weiter bis D) durchaus möglich. Erhöht man den Dampfdruck, etwa wenn man sich in E befindet, so wird entsprechend der Kurve E F etwas Wasser r a s c h wieder aufgenommen (0,2—0,3 Mol auf 1 Mol SiO_2), das umkehrbar und rasch bei Erniedrigung des Dampfdrucks wieder abgegeben wird. Was dieser Vorgang wohl bedeutet, wird später erläutert werden (S. 492).

Das Kurvenstück C D ist nichts anderes als eine Fortsetzung von A B. Es ist in der Fig. 69 noch die Kurve A D' eingetragen, die anzeigt, wie etwa der Verlauf gewesen wäre, wenn man das Gel nicht 14 Monate lang bei 7,2 mm Druck hätte stehen lassen.

Bei D (bezw. D') tritt etwas Neues ein. Das Gel beginnt sich an einem oder mehreren Punkten zu trüben, wird im durchfallenden Licht gelb, im auffallenden blau, wird immer undurchsichtiger und schließlich weiß und opak; die Trübung pflanzt sich also durch das ganze Gel fort. Der Dampfdruck bleibt hierbei konstant, während die Entwässerung auf dem Kurvenstück D G weiterläuft.

Was hier vor sich geht, wird aus folgendem klar: wenn man das Gel auf dem Kurvenstück D G unter Wasser taucht, entweichen reichlich Luftblasen, während das auf dem Stück von A bis D nicht der Fall ist. Offenbar ist die Entwässerung soweit gediehen, daß das vorhandene Wasser nicht mehr zum Ausfüllen der Hohlräume reicht; da das Kieselsäuregerüst wenig elastisch ist, kann es der Volumverringerung der Hohlräume, die durch die Abnahme des Wassergehalts bedingt ist, nicht mehr folgen: es bilden sich flüssigkeitsfreie Hohlräume, die sich mit Luft [bezw. unter Umständen Wasserdampf (siehe S. 493)] füllen. Der große Unterschied im Brechungsexponenten zwischen Gas und mit Flüssigkeit bedeckten Kieselsäurewänden ruft zunächst die Trübung, schließlich das Opakwerden hervor.

Man hat es hier offenbar mit einer Erscheinung zu tun, bei der es auf die Bildung der ersten Gasblasen in einer Flüssigkeit an-

Digitized by Google

kommt. Wenn keine Keime von Gas vorhanden sind, gehört zur Erzeugung der ersten Gasblasen jene nicht unbeträchtliche Arbeit, die die Überwindung der Elastizität des Wassers erfordert (siehe S. 11). Meist sind aber einige Keime vorhanden — die Punkte an der Oberfläche, in denen die Trübung beginnt — und von diesen aus entstehen immer neue: der Vorgang kann sich fortpflanzen.

Nun hat Bütschli[1]) mehrfach bei mit Chloroform gefüllten Kieselsäuregelen und Tabaschirstücken, ferner bei mit Xylol gefüllten, gehärteten Gelatinegelen beobachtet, daß die Trübung zuerst in der Mitte des Geles auftritt. Dies erscheint zunächst sehr merkwürdig, da ja die Verdampfung an der äußeren Oberfläche erfolgt, sie also zunächst an Flüssigkeit soweit verarmen müßte, daß Lufträume sich bilden; es entspricht aber doch ganz dem, was man nach dem Verhalten einer Flüssigkeit unter negativem Druck erwarten sollte. Das Gel gleicht ja durchaus den Systemen, die zur Untersuchung des negativen Druckes verwandt wurden. Die Wände sind leichter durchlässig für die Flüssigkeit und deren Dampf als für Luft. Verdampft die Flüssigkeit an der Oberfläche des Gels, so wird weitere von innen nachgesaugt, ganz wie sie von unten aufgesaugt wird, wenn Flüssigkeit durch ein Gipsmembran verdampft (s. Fig. 3, S. 11). Die Flüssigkeit zerreißt aber nun am leichtesten unter Erzeugung der ersten Dampfblasen in einem Hohlraum, der im Innern des Gels liegt. Denn unter den dort befindlichen Querwänden finden sich die wenigst elastischen: werden sie ja durch den negativen Druck der Flüssigkeit nach zwei entgegengesetzten Seiten beansprucht, während eine nach außen grenzende Wand nur nach einer Seite hingezogen wird und daher mehr nachgeben kann.

Das Phänomen des Trübwerdens entspricht auch in anderer Beziehung durchaus dieser Erklärung: der Vorgang ist sehr labil, das Einsetzen hängt von vielen Zufälligkeiten ab, Geschwindigkeit des Austrocknens usw., ganz wie man es von einer Erscheinung vermuten sollte, bei der es auf die Gegenwart von Gaskeimen ankommt. Die hier versuchte Deutung entspricht der von Bütschli[2]) gegebenen.

Man möchte nun annehmen, daß beim weiteren Entwässern das Gel opak bleibt, und daß das jetzt noch anwesende Wasser nach einer Adsorptionsisotherme abgegeben wird, sobald das kapillar in den Hohlräumen vorhandene verschwunden ist. Dies trifft aber nicht ganz zu: bei weiterem Wasserverlust hellt sich das Gel

[1]) Verhandl. d. Heidelb. Naturhist.-mediz. Vereins **6**, 300 (1901).

[2]) Untersuch. über Strukturen, Leipzig 1898, S. 377.

Digitized by Google

wieder auf, durchläuft ähnliche Stadien, wie es sie beim Trübewerden durchlaufen hatte, im Gegensinn, und wird schließlich wieder glasartig klar. Dies ist überraschend: man muß annehmen, daß die Gerüstsubstanz einen Brechungsexponenten von etwa 1,5 hat, denn natürliche Kieselsäuregele wie der Tabaschir — der durchaus das gleiche Verhalten zeigt — haben Exponenten von etwa diesem Wert. Das Gel müßte also gerade so gut undurchsichtig sein, wie auf der Strecke D G, wo man Luftbläschen neben mit Flüssigkeit bedeckten Wänden vor sich hat. Man kann nicht etwa annehmen, daß das Gel sich wieder zusammengezogen hat, und der Flüssigkeitsrest wieder die Hohlräume füllt; denn das Gel ist zwischen G und H lufthaltiger als zwischen D und G.

Die einzig zutreffende Erklärung ist die von Bütschli[1]) auf Grund des mikroskopischen Verhaltens gegebene: die Dicke der Wände ist so weit unterhalb der Wellenlänge des Lichts, daß das Gel letzteres wohl etwas zerstreut, nicht aber opak erscheinen kann. Unter dem Mikroskop sieht man mit den stärksten Vergrößerungen (über 2000fach) bei dem Kieselsäuregel keine Struktur, wenn man sich auf dem Gebiet zwischen A und D befindet. Sobald die Trübung beginnt, läßt sich ein zartes Gerüst erkennen, das aber verschwindet, sobald der Punkt H erreicht, das Gel wieder aufgehellt ist. Die Schäumwände sind also nur sichtbar, wenn sie durch eine Flüssigkeitshaut verdickt an Luftbläschen grenzen; ihre eigene Dicke ist ultramikroskopisch.

Vom Punkte H an, d. h. bei etwa 1 Mol H_2O krümmt sich die Kurve wieder stärker und läßt sich so bis nach J herunter verfolgen, d. h. bei einem Druck, der nahe von 0 mm Quecksilber liegt, sind 0,15—0,3 Mol H_2O im Gel enthalten. Diese Punkte entsprechen wirklichen Gleichgewichten, die sich ziemlich rasch (in 1—2 Tagen) einstellen und bei steigendem und fallendem Druck glatt erreicht werden. Hier handelt es sich offenbar um die Adsorption des Wassers an den Wänden des Kieselsäuregels. Wahrscheinlich muß man die Kurve über J hinaus konkav gegen die p-Achse bis zum Nullpunkt fortsetzen, um eine echte Adsorptionskurve zu erhalten; das Stück H J ist dann jenes oben fast gerade Stück der Adsorptionsisotherme (siehe auch Fig. 31, S. 179).

Wässert man das Gel wieder, indem man den Dampfdruck des Wassers erhöht, so durchläuft man zunächst das Stück J H. Von

[1]) Verhandl. d. Heidelb. Naturhist.-Med. Ver. N. F. 6, 312 (1901).

Digitized by Google

da ab schlägt die Wässerungskurve einen anderen Weg ein bis zum Punkt K, indem bei den gleichen Drucken die Wassergehalte immer kleiner sind als auf dem Kurvenstück H D. Diese Strecke H K entspricht dem Füllen der Hohlräume, was daraus hervorgeht, daß zunehmend weniger Luftblasen beim Untertauchen unter Wasser entwickelt werden, je näher man dem Punkte K kommt, und in dessen unmittelbarer Nähe treten keine mehr auf. Es ist nicht merkwürdig, daß die Wässerung einen etwas anderen Verlauf zeigt als die Entwässerung. Bei der letzteren entstehen unstetig die ersten, flüssigkeitsfreien Hohlräume, und darauf setzt ein stetiges Verdampfen des nicht adsorbierten Wassers ein, in dem die Gelwände dem Dampf den Durchtritt hinreichend leicht gestatten. Das Füllen der Hohlräume setzt umgekehrt ganz stetig ein, sobald der Dampfdruck so groß geworden ist, daß das Wasser sich in den kapillaren Räumen verdichten muß; denn das adsorbierte Wasser wirkt ja wie ein Keim (siehe S. 178). Es werden aber zuerst nur die äußersten Hohlräume gefüllt, die inneren folgen allmählich; das Weglösen und Verdrängen der Luft usw. wird stets bedingen, daß die Flüssigkeitsmenge hinter der zurückbleibt, die unter gleichem Druck bei der Entwässerung anwesend war. Auch bei der Wässerung tritt, wenn auch meist weniger deutlich, das Trüb- und darauf folgende Hellwerden auf.

Der Punkt K des wieder gefüllten Gels liegt immer etwas über dem Punkt D: dies hängt wohl damit zusammen, daß bei der Wasserabgabe die, wenn auch wenig elastischen Wände dem Zuge des Wassers etwas gefolgt sind und einen kleinen Betrag haben mehr verdampfen lassen, ehe sich die ersten flüssigkeitsfreien Hohlräume bildeten (siehe das Verdampfen durch ein Gipsmembran S. 11).

Von K ab ändert sich der Flüssigkeitsgehalt des Gels bis zum Druck des gesättigten Dampfes auf der Kurve K L, die durchaus dem Stück E F gleicht. Es handelt sich wohl um die Aufnahme geringer Wassermengen, die sich im Gerüst des Gels lösen, und die betreffenden Dampfdrucke stehen im Gleichgewicht mit dieser Lösung des Wassers im festen Gerüst bezw. mit der verdünnten Lösung von Kieselsäure (und Luft) in Wasser, das die Hohlräume füllt.

Dementsprechend ist die Kurve K L (wie E F) völlig umkehrbar und wird bei einer Wiederentwässerung im umgekehrten Sinne durchlaufen, und zwar stellen sich alle Punkte derselben schnell ins Gleichgewicht. Diese Gleichgewichtskurve setzt sich aber jetzt über K hinaus bis M (unweit von D) fort: es folgen wieder die

Digitized by Google

Gerüstwände dem Zug der Flüssigkeit. Erhöht man den Dampfdruck, so durchläuft man MKL von neuem im Gegensinn. Ja van Bemmelen[1]) hat beobachtet, daß das Gel noch vor M weiß und undurchsichtig wird, und man doch wieder umkehrbar nach K zurückgelangt: ein Zeichen, daß die flüssigkeitsfreien Hohlräume, die sich bilden, zunächst mit Wasserdampf, nicht mit Luft gefüllt sind. Denn befindet man sich erst wieder auf der Strecke DH, in die KM mündet, ist also ein größerer Wasserverlust eingetreten, so ist diese rückläufige Bewegung auf MK nicht mehr möglich, sondern man durchläuft Zwischenkurven (wie die punktierten NK u. a.), die den Wässerungskurven HK zuzuordnen sind.

Der weitere Verlauf der Wiederentwässerung ergibt sich von selbst: KM mündet in DH und folgt dieser Kurve bis J. Jede weitere Wässerung und Entwässerung entspricht diesem Schema.

Fig. 69 ist, wie man sieht, eine durch die disperse Natur des Gels modifizierte Kurve 1 der Fig. 31, S. 179.

van Bemmelen[2]) hat auch die Dichten auf dem beschriebenen Kurvenverlauf verfolgt; sie bestätigen im wesentlichen das eben Ausgeführte.

Bemerkenswert ist im Zusammenhange mit später zu erwähnenden Erscheinungen die Tatsache, daß ein Gel auf der Kurve AB (richtiger noch etwas jenseits von A) aus dem gesättigten Dampfraum Wasser entsprechend einer Kurve EF aufnimmt und ebensoviel, wenn man das Gel in Wasser taucht, mit Fließpapier trocknet und wiegt. Wasser wirkt also, wie es die Thermodynamik fordert, ganz wie gesättigter Wasserdampf.

Nach gelindem Erhitzen verhält sich das Gel noch wesentlich wie vorher; nach längerem Erhitzen verliert es mehr und mehr die Fähigkeit das Wasser aufzunehmen: es kann dies sowohl daher rühren, daß die Hohlräume zusammenfallen, als daß die Kieselsäure in Formen mit anderen Eigenschaften übergeht.

Es ist kaum nötig auf andere nicht elastische Gele einzugehen: so mannigfaltig bei jedem einzelnen die Vorgänge auch sind, grundsätzlich Neues bieten sie kaum.

Die Aufnahme und Abgabe von anderen Flüssigkeiten durch Gele ist nicht so eingehend untersucht worden; es ist aber nicht wahrscheinlich, daß hier irgendwie andere Verhältnisse vorliegen.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **13**, 265 (1897).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **18**, 111 (1898).

Digitized by Google

Die Flüssigkeitsaufnahme und -abgabe bei elastischen Gelen: die Quellung und Entquellung.

Mehr Bedeutung als die Flüssigkeitsaufnahme und -abgabe bei den starren Gelen hat die bei den elastischen: ist doch die Flüssigkeitsaufnahme der letzteren nichts anderes als der physiologisch so sehr wichtige Vorgang der Quellung. Obwohl eine beträchtliche Anzahl von Untersuchungen hierüber vorliegen, fehlt es doch an systematischen Versuchen derart, wie sie van Bemmelen am Kieselsäuregel ausgeführt hat. Solche Versuche sind nun an elastischen Gelen wie Gelatine, Agar-Agar u. a. experimentell recht schwierig, da die Stoffe chemisch sehr reaktionsfähig und nicht sehr beständig sind, die Gleichgewichte sich andererseits sehr langsam einstellen.

Die elastischen Gele bestehen so gut wie ausschließlich aus organischen Stoffen (oder Stoffgemischen) wie Stärke, Agar-Agar, Eiweißstoffe, Gelatine u. a. m.; sehr häufig wurde auch die Quellung organisierter Gebilde (Samen, Blätter usw.) untersucht. Als Beispiel wird besonders das Verhalten von Gelatine und Agar-Agar gegen Wasser berücksichtigt werden.

Läßt man ein Gel von Gelatine oder Agar-Agar erstarren und trocknet die so erhaltenen Gele weiter aus, so zieht sich das Gel immer mehr und mehr zusammen, ohne daß sich mit Gas erfüllte Hohlräume bilden, wie das bei einem starren Gel der Fall ist. Man kann das Trocknen sehr weit treiben, bei Zimmertemperatur gelingt es aber nicht, die letzten Reste Wasser zu entfernen. Eingehendere Versuche über das Verhalten beim Eintrocknen bei verschiedenen Wasserdampfdrucken (also Punkte auf einer Kurve AD Fig. 69) sind nicht bekannt [1]).

Bringt man eine trockene Gelatineplatte in einen mit Wasserdampf gefüllten Raum, so nimmt sie wieder Wasser auf, bis ein gewisser Endzustand erreicht wird, den man zunächst als einen Gleichgewichtszustand ansehen wird. So hatte nach Versuchen von v. Schröder [2]) eine trockene Gelatineplatte (0,904 g schwer) in acht Tagen 0,37 g Wasser in einer bei Zimmertemperatur mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre aufgenommen und blieb konstant bis zum zwanzigsten Tage bei diesem Gewicht von 1,27 stehen. Das

[1]) Riecke [Wied. Ann. **53**, 570 (1894)] hat einige Versuche mit einer Alge (Chondrus crispus) ausgeführt, nach denen die bei gegebenem Druck aufgenommene Wassermenge mit steigendem Druck erst stark, dann langsamer ansteigt; man hätte also eine gewöhnliche Adsorptionskurve.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **45**, 109 (1903).

Digitized by Google

Wasser, das so aufgenommen worden ist, wird sicher umkehrbar beim Trocknen wieder abgegeben, wenn mir auch Belegversuche dafür nicht begegnet sind. Dies Verhalten entspricht einem Durchlaufen der Kurven EF oder KL in Fig. 69.

Taucht man nun ein trockenes oder ein mit gesättigtem Wasserdampf im Gleichgewicht befindliches Gelatine- oder Agargel in flüssiges Wasser, so tritt eine weitere, sehr starke Wasseraufnahme ein. Die oben erwähnte 1,27 g schwere Gelatineplatte nahm, in Wasser von Zimmertemperatur gebracht, in einer Stunde weitere 5,63 g Wasser auf; sie wurde dabei weicher, durchsichtiger, hatte ihr Volum beträchtlich ausgedehnt: kurz, sie war gequollen. Auch im Wasser wird nach vielen Stunden bezw. Tagen ein Endzustand, ein Quellungsmaximum erreicht, das aber bei einem weit höheren Wassergehalt liegt als im Dampfraum; dort liegt er bei ca. 50% des Trockengewichts, hier bei etwa dem zehnfachen desselben (eine trockene Platte von 0,43 g wog im Quellungsmaximum 5,09 g). Sehr deutlich wird der Unterschied im Verhalten des Gas- und Flüssigkeitsraumes, wenn man eine Gelatineplatte zur Hälfte in Wasser taucht: die gequollene Partie trennt sich scharf von der nicht gequollenen.

Sobald man die gequollene Platte in den gesättigten Dampfraum zurückbringt, verliert sie wieder Wasser (in 14 Tagen z. B. 73%) und strebt wohl einem Zustand zu, der dem in der Dampfatmosphäre von der andern Seite erreichten nahe liegt. Wie locker das Quellungswasser gebunden ist, geht aus folgendem hervor: die von Paschelés[1]) gemessene Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers aus einer gequollenen Platte ist zunächst bei konstanten Versuchsbedingungen konstant und nicht wesentlich von der verschieden, die unter denselben Bedingungen eine Wasserfläche gleicher Größe zeigt; erst wenn viel Wasser verdampft ist, nimmt die Geschwindigkeit der Verdampfung stetig ab, um null zu werden, sobald der Wassergehalt des Gels mit dem Dampfdruck im Gleichgewicht steht.

Dies erinnert lebhaft an das Verhalten des feuchten Kieselsäuregels (siehe S. 488), das sich auf dem Kurvenstück AD (Fig. 69) befindet. Während man aber dort diesen Zustand nur beim Entwässern eines frisch abgeschiedenen Gels erhält und ihn umkehrbar nicht wieder erreichen kann, läßt er sich bei quellbaren Gelen beliebig oft durchlaufen.

[1]) Pflüg. Arch. 67, 234 (1897).

Digitized by Google

Die elastischen Gele unterscheiden sich also in zwei Punkten vor allem von den wenig elastischen: ihnen fehlt das Gebiet zwischen D, H und K (Fig. 69), in der Luft in die Hohlräume aufgenommen wird, und beim Druck des gesättigten Wasserdampfes zeigen sie flüssigem Wasser gegenüber den charakteristischen Quellungsvorgang.

Das verschiedenartige Verhalten eines elastischen Gels flüssigem Wasser und gesättigtem Dampf gegenüber ist nicht ganz einfach zu erklären. Im Dampfraum wird jedenfalls das Wasser an den benetzbaren Gelwänden adsorbiert, wie es Kurve 1 Fig. 31, S. 179, darstellt. Wie schon bezüglich der Baumwolle auf S. 180 erwähnt wurde, und wie aus dem steilen Anstieg der Kurve hervorgeht, wird es wahrscheinlich schwer halten, zu einem definierten Endzustand zu gelangen, weil das adsorbierte Wasser sich allmählich in den Gelwänden löst, mit ihnen reagiert u. a. m. Im flüssigen Wasser werden diese Vorgänge außerordentlich viel rascher vor sich gehen: das Wasser löst sich in den Gelwänden (und umgekehrt etwas vom Gel im Wasser), diese verändern ihr Volum, bieten neue Grenzflächen dar usw., es tritt eben die Quellung ein, die dann ein (nicht sehr streng definiertes) Ende erreicht, wenn die elastischen, zusammenziehenden Kräfte des Gels diesen volumvergrößernden Kräften die Wage halten. Es ist dabei zu beachten, daß bei einem im Quellungsmaximum befindlichen Gel, das sich unter Wasser befindet, die äußeren, begrenzenden Teile sich unter dem Einfluß der Anziehungskräfte des äußeren umgebenden Wassers befinden, d. h. sie stehen ebenfalls unter dem allseitigen Druck, wie ein in der Mitte der Flüssigkeit befindlicher Flüssigkeitsteil.

Dies ändert sich, wenn man das gequollene Gel wieder in den gesättigten Dampfraum bringt. Es ist nach außen nicht mehr von Flüssigkeit in Masse umgeben, und die dadurch bedingte Zugwirkung fällt fort. Daher pressen die elastischen Gelwände auf das im Innern vorhandene Wasser; da sie voraussichtlich für Wasserdampf durchlässiger sind als für flüssiges Wasser, wird der Dampfdruck des in den Hohlräumen des Gels enthaltenen erhöht und so tritt wieder Entquellen ein.

Es würde hieraus folgen, daß es nicht einerlei ist, ob man das gequollene Gel langsam oder schnell aus der Flüssigkeit entfernt; bringt man es unendlich langsam heraus, so müßte immer der in den Dampfraum ragende Teil entquellen; das schwachgebundene Wasser würde so nicht mittransportiert werden, die Grenzflächenspannung zwischen den Gelwänden und dem Wasser bezw. der Luft ist eine andere und deshalb ist auch die Arbeit nicht dieselbe. Es

Digitized by Google

besteht also kein Widerspruch gegen den zweiten Hauptsatz, der darin zu liegen scheint, daß ein Gebilde, das mit flüssigem Wasser im Gleichgewicht ist, mit gesättigtem Wasserdampf es nicht ist; die rasche Überführung des Gels aus dem Flüssigkeitsraum in den Dampfraum und umgekehrt ist eben kein umkehrbarer Vorgang [1]).

Die Endzustände, die man in beiden Phasen beobachtet, sind wohl intermediäre Gleichgewichte, die sich nur durch kleine Energieunterschiede kennzeichnen. Es geht dies aus der Angabe v. Schröders hervor, daß eine Gelatine, die in einer $^1/_{100\,000}$ norm. Sulfatlösung gequollen ist, über reinem Wasser ihr Gewicht vermehrt, während sie, in einer $^1/_{1\,000\,000}$ normal. Sulfatlösung gequollen, über reinem Wasser an Gewicht zunimmt.

Nach der vorangegangenen Betrachtung ist das, was die quellbaren Gele auszeichnet, die Elastizität ihrer Wände und deren Fähigkeit, Wasser zu lösen bezw. mit ihm zu reagieren; raubt man ihnen die Eigenschaften, härtet (oder gerbt) man etwa ein Gelatinegel mit Alkohol, Chromsäure u. dergl., so verhält es sich nach Versuchen von Bütschli ganz wie ein starres Kieselsäuregel.

Die mechanischen Änderungen bei der Quellung; die Dichte der Gele; der Quellungsdruck.

Die Volumänderung des Gels bei der Quellung fällt in erster Reihe auf; es muß aber beachtet werden, daß die Quellung mit einer Volumkontraktion verknüpft ist, sofern man das ursprüngliche System: trockenes Gel + Wasser mit dem gequollenen Gel vergleicht. Das Gel allein erfährt eine starke Volumvergrößerung und kann in seinem Quellungsbestreben starke Drucke ausüben

Schon aus den Versuchen Lüdekings [2]) an Gelatinegelen geht die Volumkontraktion beim Quellen deutlich hervor. Der genannte Forscher bestimmte die Dichte eines trockenen Gels durch Wägen in Luft und sehr rasches Wägen in Wasser, bereitete dann ein Sol durch Erwärmen des Gels mit bekannten Wassermengen auf dem Wasserbade, ließ erstarren und bestimmte die Dichte der erhaltenen gequollenen Gelplatten in der gleichen Weise. Das spezifische Volum der trockenen Platte war 0,7082. In der nachfolgenden Tabelle finden sich die beobachteten und die unter der Annahme additiven Verhaltens berechneten spezifischen Volume bei Gelen verschiedenen Wassergehalts, ferner die Volumkontraktion.

[1]) v. Schröder, Zeitschr. f. phys. Chem. **45**, 117 (1903).

[2]) Wied. Ann. **35**, 552 (1888).

Digitized by Google

Tabelle 117.

Gel	φ (beob.)	φ (berech.)	φ (berech.) — φ (beob.)
14,12 g Gelatine + 90 g H_2O	0,9354	0,9607	0,0253
35,3 „ „ + 75 „ „	0,8810	0,9067	0,0257
70,6 „ „ + 50 „ „	0,8052	0,8292	0,0240

Es hat also eine merkliche Kontraktion stattgefunden; einige in etwas anderer Art angestellte Versuche Lüdekings bestätigten dies Ergebnis.

Ausführlichere Versuche hat Rodewald[1]) an Stärke angestellt; er bestimmte mit dem Pyknometer und mit Petroläther als nicht quellend wirkender Flüssigkeit das spezifische Volum einer lufttrockenen Stärke und einer Reihe anderer Stärkeproben gleicher Art, denen man durch Trocknen über Schwefelsäure bekannte Wassermengen entzogen hatte. Verglich man mit diesen Werten das spezifische Volum φ der unter Wasser gequollenen Stärke, so erwies es sich als merklich kleiner. Hier tritt also eine absolute Volumverringerung ein; in der nachfolgenden Tabelle findet sich deshalb auch die Differenz zwischen dem spezifischen Volum der trockenen und der gequollenen Stärke, d. h. die Volumkontraktion, die beim Quellen von dem jeweiligen Trockenheitsgrad aus beobachtet wird. Der Wassergehalt ist auf die völlig über Schwefelsäure getrocknete Stärke, in Prozenten berechnet, angegeben.

Tabelle 118.

100 g trockene Stärke enthalten % Wasser	φ	$\varphi_{trocken} - \varphi_{gequollen}$
0	0,725 85	0,063 49
1,17	0,721 24	0,057 07
2,69	0,713 19	0,048 35
5,02	0,704 86	0,038 40
7,40	0,698 81	0,031 17
9,70	0,693 44	0,024 75
13,41	0,687 27	0,017 38
14,95	0,685 55	0,015 32
19,24	0,681 31	0,010 49
Stärke gequollen	0,67 273	

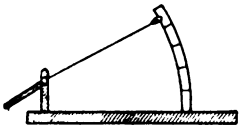
Besonderes Interesse haben die Fälle, in denen das Gel sich beim Quellen ausdehnt und so deutliche Quellungsdrucke zu Tage treten. Obwohl man über die großen Kraftäußerungen, die

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **24**, 193 (1897).

Digitized by Google

beim Quellen statthaben können, in der botanischen Literatur Angaben genug findet, liegen doch nur wenige systematische, quantitative Messungen vor. Es hat dies zum Teil darin seinen Grund, daß der Quellungsdruck eben wegen seiner Größe nicht bequem zu bestimmen ist.

Man darf nicht vergessen, daß, wie erwähnt, in Summa beim Quellen eine Volumabnahme eintritt; nur wenn man halbdurchlässige Wände, die das Wasser, nicht aber das Gel durchlassen, benutzt, beobachtet man einen Quellungsdruck. v. Schröder[1]) suchte Tonzellen als halbdurchlässige Membrane zu verwenden, die innen das Gel enthielten, außen in Wasser tauchten und mit einem Manometer kommunizierten: sie wurden aber alle beim Quellen gesprengt. Erfolgreiche Versuche hat Reinke[2]) ausgeführt mit einem Apparat — dem Ödometer —, wie ihn Fig. 70 darstellt. Der fest montierte, massive Metallzylinder M ist senkrecht auf eine Länge von mehreren Zentimetern durchbohrt; in der Bohrung bewegt sich der Stempel ABD. Der Kolben A ist von vielen feinen Löchern durchstochen, die dem in der Aussparung bei E eingefüllten Wasser den Durchtritt zur quellbaren Substanz am Boden der Bohrung bei F gestatten. Das Gel wurde mittels eines einschraubbaren Bolzens seitlich eingeführt: eine Komplikation der Anordnung, die nicht immer nötig sein dürfte. Der Stempel BD trägt oben ein Tischchen, auf das die Gewichte gelegt werden. Die Höhe, um die es beim Quellen gehoben wird, läßt sich dank einer Hebelübertragung an einem Zeiger ablesen.



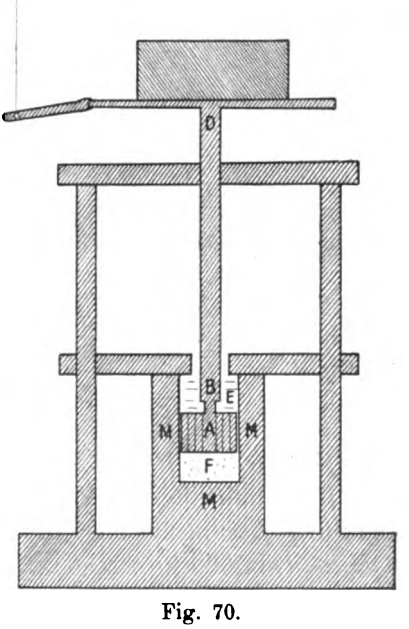


Fig. 70.

Reinke benutzte als quellbare Substanz das trockene Laub verschiedener Meeresalgen (Laminaria); die kreisrunden, in die

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **45**, 117 (1903).

[2]) Hansteins botan. Abhandl. **4**. 1 (1879).

Digitized by Google

Bohrung des Ödometers passenden Stücke dehnten sich bei der Quellung praktisch nur in der Dicke aus, ihre Fläche blieb unverändert. Die Versuche wurden so angestellt, daß zunächst das schwerste Gewicht, mit dem man belasten konnte (20 kg), aufgelegt wurde; war das Gleichgewicht erreicht, so wurde das Gewicht verringert und von neuem der Endzustand abgewartet usf. So ergaben sich die Gewichte, die mit bestimmten Volumen der quellbaren Substanz im Gleichgewicht standen, und aus den Volumen ließ sich auf den Wassergehalt schließen.

In der nachfolgenden Tabelle [1]) stehen unter A die aufgelegten Gewichte in Grammen, unter G dieselben Werte in Atmosphären ausgedrückt, unter Zurechnung des Luftdruckes, und unter h die Höhe in mm, um die die Gewichte durch die Quellung gehoben wurden. Als quellbare Substanz waren 10 Lagen von 0,1 mm dicken Laminaria Scheibchen von 50 qmm Querschnitt benutzt worden.

Tabelle 119.

Zimmertemperatur

A	G	h	w	c
20 120	41,2	0,16	16	86,1
15 120	31,2	0,23	23	81,3
10 120	21,2	0,35	35	74,1
5 120	11,2	0,59	89	63,0
3 120	7,2	0,97	97	50,7
1 120	3,2	2,05	205	32,8
120	1,2	3,18	318	23,9
10	1	3,30	330	23,2

Die Anderung h entspricht der ganzen Volumänderung, denn der Querschnitt bleibt praktisch unverändert. Ob man die Volumänderung der Änderung des Wassergehaltes gleich setzen darf, könnte zweifelhaft erscheinen, da auch bei der Quellung von Laminaria eine Kontraktion eintritt. Diese ist aber wohl nicht so groß, daß man sie nicht in erster Annäherung vernachlässigen dürfte. Unter w findet sich daher in Tabelle 119 der Wassergehalt in Volumprozenten der lufttrockenen Substanz.

Um mit anderen Ergebnissen vergleichen zu können, ist es zweckmäßig, auf Volumprozente Trockensubstanz umzurechnen, wie es unter c in Tabelle 119 geschehen ist.

---

[1]) Hansteins botan. Abhandl. 4, 49 (1879).

Digitized by Google

In Fig. 71 sind die Drucke G als Ordinaten den Volumprozenten Trockensubstanz als Abscissen zugeordnet. Sie steigen mit wachsendem Gehalt stark an in ähnlicher Weise, wie nach Tabelle 114, S. 479, der Elastizitätsmodul eines Gelatinegels mit zunehmendem Gelatinegehalt wächst. Es läßt sich nun wahrscheinlich machen, daß notwendig ein Zusammenhang zwischen der Elastizität eines Gels und seinem Quellungsdruck besteht.

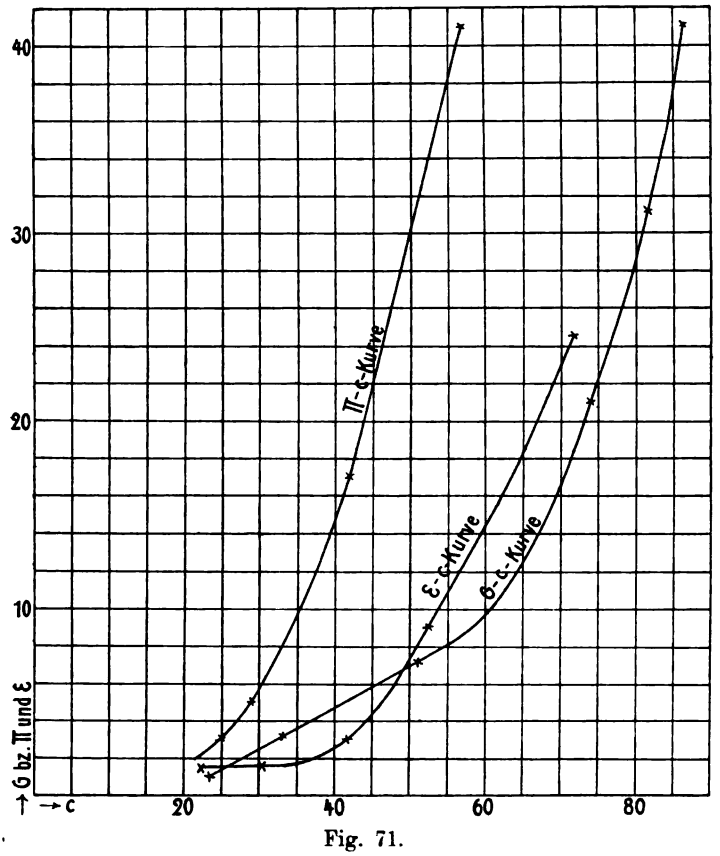


Fig. 71.

Die Anwendung thermodynamischer Überlegungen auf das Verhalten der Gele ist bedenklich, weil ja häufig intermediäre Gleichgewichte, Hysteresiserscheinungen u. dergl. stören. Man darf aber wohl bei tiefer Temperatur (bei der die Solbildung sehr zurücktritt, siehe S. 416) und nicht allzu nahe vom Quellungsmaximum von umkehrbaren Vorgängen sprechen: denn das Wasser wird vom Gel aufgenommen, wodurch sich das lastende Gewicht hebt, und durch Erhöhung des Drucks kann man das Wasser wieder herauspressen.

Digitized by Google

Die Arbeit, die das Gel leistet, besteht einmal darin, daß das Gewicht G um dh gehoben wird: dieser Anteil ist also gleich + G dh; es kommt noch als gewonnen die Arbeit hinzu, die man sonst nötig hätte, das Gel um dh zu dehnen. Nimmt man den Wassergehalt als konstant und den Elastizitätsmodul als gegeben an, so wird der aufzuwendende Zug um so größer sein, je größer der Elastizitätsmodul E ist; die Arbeit, die man so leisten müßte, wäre etwa $k \cdot E \cdot dh$ und man gewinnt sie, wenn das Gel quillt. Die gesamte Arbeit ist demgemäß

$$dA = k \cdot E \cdot dh + G\,dh.$$

Bei einem isothermen, umkehrbaren Prozeß soll dies ein totales Differential sein, also

$$k \frac{dE}{dh} = \frac{dG}{dh}$$

oder, da das dh der Änderung des Wassergehalts proportional ist.

$$k \frac{dE}{dw} = \frac{dG}{dw}.$$

Die Kurve, die die Abhängigkeit des im Quellungsgleichgewicht gehobenen Gewichts vom Wassergehalt wiedergibt, ist also von gleichem Grade wie diejenige, welche die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls vom Wassergehalt darstellt; sie verlaufen ähnlich.

Reinke[1]) hat nun den Elastizitätsmodul bei verschiedenem Wassergehalt durch Biegungsversuche allerdings für den Stiel von Laminaria bestimmt; diese lassen sich aber jedenfalls besser mit seinen Quellungsdruckversuchen vergleichen, als etwa die Versuche mit Gelatine S. 479. Die Ergebnisse stehen in der nachfolgenden Tabelle, in der sowohl der Wassergehalt w wie der Gehalt an trockener Substanz c auf Gewichtsprozente bezogen sind.

Tabelle 120.

w (Gewichtsprozente der lufttrockenen Substanz)	c (Gewichtsprozente lufttrockener Substanz)	E $\left(\frac{kg}{(mm)^2}\right)$
350	22,2	1,5
230	30,3	1,7
140	41,7	3,0
90	52,6	9,0
40	71,5	24,5

In der Fig. 71 ist die E - c - Kurve eingetragen, die unverkennbar der Quellungsdruckkurve ähnlich läuft.

[1]) Hanstein. bot. Abhandl. 4, 21 (1879).

Digitized by Google

Schließlich ist in der gleichen Figur die Kurve der Drucke Π eingetragen, die bei verschiedenem Gehalt an Trockensubstanz beim Gel der Laminariastengel nötig sind, damit Wasser ausgepreßt wird; das Auftreten des Wassers wurde daran erkannt, daß das als Unterlage dienende Fließpapier feucht wurde. Die entsprechenden Zahlenangaben bietet die nachfolgende Tabelle [1]):

Tabelle 121.

w (Gewichtsprozente der Trockensubstanz)	c (Gewichtsprozente der Trockensubstanz)	Π (in Atmosphären, der Luftdruck mitgerechnet)
300	25	3
240	29	5
140	42	17
75	57	41

Auch diese Π-c-Kurve sollte den anderen beiden ähnlich verlaufen; denn die Drucke Π sind nichts anderes als Quellungsdrucke, die von der anderen Seite des Gleichgewichts aus erreicht werden: auf S. 500 bestimmte man den Quellungsgrad, der bei gegebenem Druck erreicht wird, hier mißt man den Druck, der einen gegebenen Grad von Entquellung hervorruft. Wie Fig. 71 zeigt, liegt die Π-c-Kurve nach der Seite der verdünnten Gele hin; es ist dies verständlich, wenn man bedenkt, daß die Π im Gleichgewicht stehen mit Gelen, die wasserärmer sind als die, von denen man ausgegangen ist, d. h. sie müßten nach der Seite der konzentrierten Gele hin verschoben sein. Ferner handelt es sich hier um die Quellung der Stengel, nicht um das Laub wie in der G-c-Kurve.

Das steile Ansteigen der Π-c-Kurve läßt erkennen, welche ungeheuren Drucke nötig sind, um bei niedrigen Quellungsgraden Wasser auszupressen; tatsächlich gelang es bei einem Gehalt von 80 % lufttrockener Substanz nicht mehr.

Diese Versuche Reinkes reizen jedenfalls dazu, die Zusammenhänge, die hier bestehen, an nichtorganisierten Gebilden und in größerem Umfang zu untersuchen.

Die großen Druckkräfte der Quellung äußern sich auch bei der Entquellung. Mehrfach findet man die Angabe, daß Glasplatten, auf denen man Gelatine eintrocknen ließ, doppelbrechend werden, also starken Druckwirkungen ausgesetzt sind [2]). Überzieht man dünne Glasplättchen mit einer feinen Schicht eines Gelatinesols

[1]) Hanstein. bot. Abhandl. **4**, 55 (1879).

[2]) siehe z. B. Cailletet, C. R. **134**, 400 (1902).

Digitized by Google

und bringt sie in einen Exsikkator, so kann man bei geeignetem Gehalt des Sols beobachten, wie die Plättchen halbmondförmig gebogen werden; bei stärkeren Gehalten werden sie völlig zerbrochen.

Der Einfluß der Temperatur auf die Quellung; die Quellungswärme.

Taucht man ein quellbares Gel in Wasser, so wird Wärme entwickelt. Duvernoy beobachtete diese Erscheinung wohl zuerst, er machte aber nur thermometrische Angaben. Die ersten quantitativen, kalorimetrischen Messungen der „Quellungswärme" stammen von Wiedemann und Lüdeking[1]). Die in der nachfolgenden Tabelle enthaltenen Zahlen, die ihren Versuchen entnommen sind, haben nur insofern Bedeutung, als sie die Größenordnung der Wärmeentwicklung zeigen; absoluten Wert haben sie nicht, da die Trockenheit der Gele, von denen ausgegangen wurde, nicht eindeutig definiert war.

Tabelle 122.

Temperatur 18°.

Gel	Pro g entwickelte Wärmemenge in cal.	Spezifische Wärme des gequollenen Gels.
Gelatine	+ 5,7	0,92
Stärke	+ 6,6	0,97
Gummi arabicum	+ 9,0	0,93
Traganthgummi	+ 10,3	0,93

Trockenes Eiweiß gab mit etwas Wasser eine Temperaturerhöhung von 3°.

Auch die thermometrischen Versuche von Pascheles[2]) lehren für eine große Anzahl quellbarer Gele (von anderen noch z. B. Stärke, Albumin, Carraghen), daß Temperaturerhöhungen beim Quellen statthaben.

Es mag nochmals daran erinnert werden, daß der Übergang von Gel zu Sol, die „Auflösung" des Gels, mit einer Wärmebindung verknüpft ist (siehe S. 433). Versetzt man also ein gequollenes Gel mit Wasser, so tritt eine Abkühlung ein, vorausgesetzt, daß die Solbildung unter den Versuchsbedingungen energisch genug vor sich geht.

Der Umstand, daß diese beiden Wirkungen wohl stets zu berücksichtigen sind, erschwert die Bestimmung zuverlässiger Quellungs-

[1]) loc. cit. S. 433.

[2]) Pflüg. Arch. **67**, 225 (1897).

Digitized by Google

wärmen sehr; auch die in Tabelle 122 angeführten sind als Summen der positiven Quellungswärme und negativen Solbildungswärme aufzufassen. Man kann daher, wenigstens bei höheren Temperaturen, kaum mit Sicherheit prüfen, wie weit die Quellung der positiven Quellungswärme gemäß mit steigender Temperatur benachteiligt wird; in den meisten Fällen hindert die gleichzeitig stärker werdende Solbildung jeden Schluß [1]). Nach Versuchen von Dimitrievics [2]) und Reinke [3]) an quellenden Erbsen ist das Quellungsmaximum in einem Bereich von 0°—50° nicht merklich von der Temperatur abhängig.

Nur bei tiefen Temperaturen hat man einigermaßen die Gewähr, daß bloß die Quellung in Betracht zu ziehen ist. Es mag daher kurz auf einige Versuche von Rodewald [4]) eingegangen werden, der die Abhängigkeit der Quellungswärme der Stärke vom Wassergehalt untersucht hat; es wurde so gearbeitet, daß man von einem gegebenen Wassergehalt aus völlig aufquellen ließ. Die Wärmemenge wurde mit dem Eiskalorimeter gemessen, der Wassergehalt in der auf S. 498 beschriebenen Weise variiert. Das Ergebnis dieser Versuche findet sich in der nachfolgenden Tabelle.

Tabelle 123.

100 g trockene Stärke enthalten % Wasser	Q (pro g trockene Stärke entwickelte Wärmemenge in cal.)
0,23	28,11
1,57	24,42
2,39	22,60
3,23	20,97
4,58	18,19
6,27	15,17
8.16	12,43
9,95	10,28
11,65	8,43
12,97	7,37
15,68	5,21
18,43	3,54
19,52	2,91

[1]) Eine ernstliche Fehlerquelle für diese Versuche bildet auch der Gehalt an elektrolytischen Verunreinigungen, die meist eine negative Lösungswärme haben. Es kann dadurch unter Umständen die positive Quellungswärme verdeckt werden [siehe Reinke, Hanst. bot. Abhandl. **4**, 70 u. folg. (1879)].

[2]) Wissenschaftl. prakt. Unters. auf d. Gebiet d. Pflanzenbaues **1**, 75.

[3]) Hanst., bot. Abhandl. **4**, 83 (1879).

[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **24**, 206 (1897).

Digitized by Google

Man sieht aus Fig. 72a, in wie hohem Maße die entwickelte Wärmemenge mit sinkendem Wassergehalt wächst. Es folgt hieraus, daß bei weitem die größte Wärmemenge bei der Aufnahme der ersten Mengen Wasser frei werden. Da ziemlich sicher für das Quellen von Gelatine und Agar ähnliches gilt, so dürfte demnach der Energieunterschied zwischen einem in gesättigtem Wasserdampf gewässerten Gel und einem in Wasser gequollenen außerordentlich klein sein (siehe dazu S. 497), und die größte Änderung der Energie müßte bei der Aufnahme jener kleinen Wassermenge aus dem Dampfraum eintreten, die auf S. 495 gar nicht zur

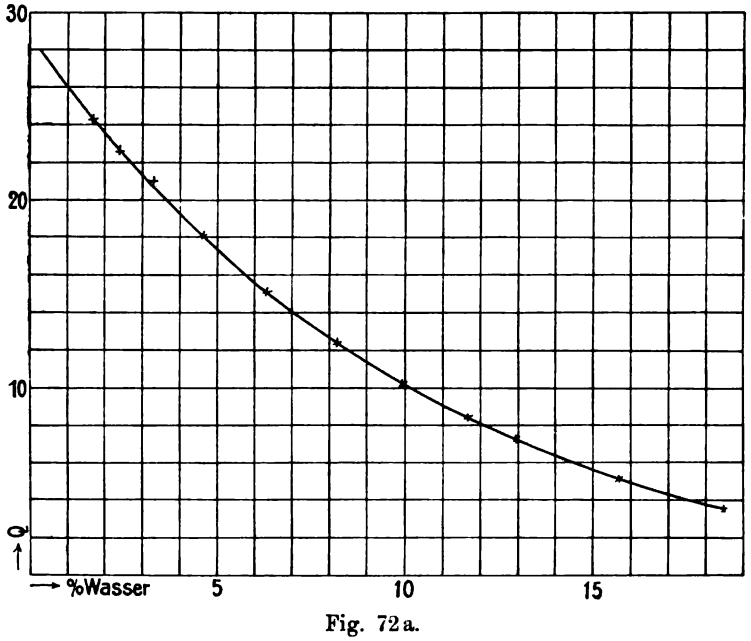


Fig. 72a.

eigentlichen Quellung gerechnet wurde. Da die Aufnahme der ersten Wassermengen als reine Adsorption aufgefaßt werden darf, ist die „Quellungswärme" demnach nichts anderes als eine Adsorptionswärme.

Rodewald und Kattein[1]) haben eine große Anzahl verschiedener Stärkesorten untersucht und stets eine ähnliche Beziehung zwischen Quellungswärme und Wassergehalt gefunden, wie sie Fig. 72a darstellt. Der Verlauf der Kurve gleicht sehr einer logarithmischen; Rodewald konnte sie in der Tat durch eine allerdings dreikonstantige Formel von logarithmischem Charakter wiedergeben.

[1]) loc. cit. S. 403.

Digitized by Google

Außer der Q-Kurve in Fig. 72a ist in Fig. 72b noch die Kurve für die Kontraktion $\varphi_{\text{trock.}} - \varphi_{\text{gequollen}}$ nach Tabelle 118, S. 498, eingetragen. Man sieht, daß die Kontraktion bei gegebenem Wassergehalt der entwickelten Wärmemenge praktisch proportional ist. Dies läßt sich aus thermodynamischen Gründen, wie Rodewald schon gezeigt hat, erwarten. Man erkennt dies aus der nachfolgenden etwas andersartigen Betrachtung, die nur eine angenäherte ist: bei T^0 kontrahiert sich ein Gel + Wasser um $\Delta\varphi$ (hier handelt es sich um die gesamte Volumänderung, nicht um die des Gels allein, wie S. 502). Ist der unbekannte Zug, der dadurch ausgeübt wird, P, so ist $+ P\,\Delta\varphi$ die Arbeit, die man

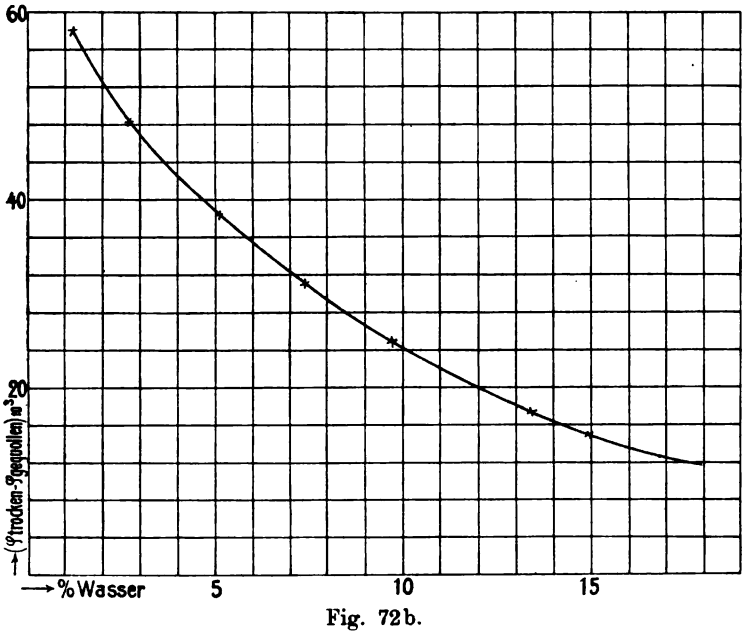


Fig. 72b.

gewinnt; bei einer Temperatur $T + dT$ ist der entsprechende Zug $P - \frac{\partial P}{\partial T} dT + \frac{\partial P}{\partial \varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial T} dT$, wo das negative Zeichen deshalb gesetzt ist, weil das Quellungsbestreben mit steigender Temperatur sinkt. Es ist also $\Delta A = \left(-\frac{\partial P}{\partial T} dT + \frac{\partial P}{\partial \varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial T} dT\right)\Delta\varphi$, und nach dem zweiten Hauptsatz für einen nicht isothermen Prozeß

$$T\left\{\frac{\partial P}{\partial T} - \frac{\partial P}{\partial \varphi}\cdot\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right\}\Delta\varphi = Q.$$

Bei gegebener Temperatur und unter der offenbar nur in engen Grenzen zulässigen Annahme, daß der Klammerausdruck wenig variiert, ist die Quellungswärme der Kontraktion proportional.

Digitized by Google

Auch das auffallende Verhalten des Ausdehnungskoeffizienten der Gele (siehe S. 483–484) dürfte auf die durch die Quellung verursachten Wärmevorgänge zurückzuführen sein. Wenn sich beim Ausdehnen ein Gel erwärmt, so liegt dies vielleicht daran, daß an neuerzeugten Grenzflächen Wasser adsorbiert wird, das an den ursprünglich vorhandenen Grenzflächen verdichtet war, und daß bei dieser Adsorption Wärme entsteht. Beim Zusammenziehen tritt entsprechend Entquellen und Abkühlung ein. Die Erklärung gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man bedenkt, daß der größte Wärmeaustausch bei den erst aufgenommenen, kleinen Wassermengen statthat.

Rodewald[1]) hat auch den Ausdehnungskoeffizienten der Stärke zwischen 0° und 20° gemessen und gefunden, daß er geradlinig mit dem Wassergehalt ansteigt. Er versucht auf Grund seiner Gleichungen — die etwas anders gestaltet sind, da er auch gewisse hypothetische Annahmen über den Quellungszustand macht — den Druck P zu berechnen; dazu dürften aber vorerst die Versuche und die genannten Voraussetzungen nicht sicher genug begründet sein.

Nichtwässerige elastische Gele.

Bisher sind ausschließlich Quellungen durch Wasser besprochen worden, vor allem deshalb, weil die bestbekannten quellenden Gele, wie Gelatine, Agar, Stärke u. a. nur durch Wasser zum Quellen gebracht werden. Daß Stärke in Petroläther nicht quillt, wurde bereits erwähnt. Eiweiß quillt nur in Wasser, nicht in Alkohol, Benzol, Äther, Terpentin[2]), und ähnliches weiß man von vielen anderen quellenden Stoffen (z. B. quillt die Laminaria nicht in Alkohol und Glyzerin)[3]). Es geht daraus hervor, was schon S. 496–997 bemerkt wurde, daß man zur Erklärung der Quellung mit einer Adsorption allein nicht auskommt; die quellende Flüssigkeit muß sich offenbar auch gut in den Gelwänden lösen, schon allein um die Hohlräume, die sich beim Trocknen geschlossen haben, füllen zu können.

Von anderen nichtwässerigen Flüssigkeiten, die quellend wirken können, mag folgendes erwähnt werden: Chloralhydrat läßt in 80%iger wässeriger Lösung Dammarharz quellen, in 50–60%iger Stärke[4]). Auch das Verhalten des Kautschuks gegen Äther, Chloro-

[1]) loc. cit. S. 498.

[2]) du Boys-Reymond, Verh. d. Gesellsch. d. deutsch. Naturforsch. u. Ärzte 1903, S. 437.

[3]) Reinke, Hanst. bot. Abhandl. **4**, 89 (1879).

[4]) R. Mauch, Arch. f. Pharm. **240**, 113 (1901); zitiert nach Chem. Zentralbl. 1902, I. S. 946 u. 1199.

Digitized by Google

form, Schwefelkohlenstoff u. a. wird als Quellung aufgefaßt werden dürfen; gerade der Umstand, daß sich der Äther zwischen Wasser und Kautschuk nicht nach der Adsorptionsformel verteilt, sondern weit mehr in einer Weise, als ob er vor allem im Kautschuk gelöst wäre [1]), deutet darauf hin, daß beim Quellen mit einem Lösen der quellenden Flüssigkeit in den Gelwänden zu rechnen ist. Jedenfalls wäre ein Vergleich dieser Ätherquellung mit einer in Wasser von Interesse, wie es nicht minder wichtig wäre, die Verteilung von Wasser zwischen einem quellbaren Gel und einem anderen Lösungsmittel zu untersuchen, um zu sehen, wie weit hier die Adsorption neben der Löslichkeit (bezw. chemischen Reaktionsfähigkeit) in Frage kommt.

Die Quellungsgeschwindigkeit.

Mit der Quellungsgeschwindigkeit ist man verhältnismäßig noch am besten vertraut. Schon Hofmeister [2]) hat eingehende Versuche an Gelatine- und Agarplatten angestellt, die während des Quellens von Zeit zu Zeit unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln gewogen wurden. Es zeigte sich, daß das Wasser zuerst sehr rasch, dann zunehmend langsamer aufgenommen wurde, bis schließlich das Quellungsmaximum erreicht war. Ähnlich verlaufen außerordentlich viele Vorgänge, die, ohne Trägheit zu haben, dem Gleichgewicht zustreben, z. B. die Adsorption oder eine chemische Reaktion. In der Tat lassen sich die Versuche Hofmeisters, worauf Paschele s [3]) hinwies, nach einer Gleichung

$$\frac{dw}{dz} = k\,(w_\infty - w_z) \quad \text{bezw. integriert}$$

$$\ln \frac{w_\infty}{w_\infty - w_z} = k\,z \qquad (1)$$

berechnen; hier bedeutet w_z die zur Zeit z, w_∞ die im Quellungsmaximum aufgenommene Wassermenge.

Es folgen zwei Versuchsreihen mit Leim- und Agarplatten, die nach der Formel

$$\ln \frac{w_\infty - w}{w_\infty - w_1} = k\,(z_1 - z) \qquad (2)$$

berechnet wurden, da die Zeiten überhaupt sehr ungenau bekannt sind (das Wiegen der Platten dauert doch Minuten), und die Fehler, nach der Formel 1 berechnet, viel schwerer ins Gewicht fallen.

[1]) Küster, Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, 445 (1894).
[2]) Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **27**, 395 (1890).
[3]) Pflüg. Arch. **67**, 219 (1897).

Digitized by Google

Tabelle 124.

Agarplatte 0,395 mm dick; $z_1 = 40'$ $w_1 = 4{,}22$ $w_\infty = 4{,}54$.			Dünne Leimplatte; $z_1 = 30'$. $w_1 = 4{,}76$; $w_\infty = 4{,}96$.		
z (in Minuten)	w (in g)	k	z (in Minuten)	w (in g)	k
5	2,52	0,050	5	3,08	0,090
10	3,02	0,052	10	3,88	0,084
15	3,37	0,052	15	4,26	0,084
20	3,54	0,057	20	4,58	0,064
25	3,73	0,062	25	4,67	0,075
30	3,89	0,054			

Reinke[1]) hat Messungen der Quellungsgeschwindigkeit an einem nur 0,1 mm dicken Scheibchen von Laminarialaub ausgeführt, das eine Flächengröße von 50 qmm hatte; er benutzte das S. 499 beschriebene Ödometer dazu und konnte so die Zeiten beliebig genau bestimmen. Die Ergebnisse lassen sich daher, wie man aus Tabelle 125 sieht, ausgezeichnet nach der erwähnten Formel 1 berechnen; nur gegen das Ende hin steigt die Konstante merklich an.

Tabelle 125.

Zimmertemperatur.

z (in Minuten)	w (in Volumprozenten der trockenen Substanz).	k	z	w	k
1	40	0,108	12	258	0,090
2	70	0,098	13	270	0,090
3	96	0,094	14	282	0,091
4	121	0,092	15	294	0,093
5	143	0,091	16	306	0,095
6	163	0,090	17	316	0,097
7	183	0,090	18	326	0,099
8	201	0,090	20	345	0,106
9	216	0,089	22	360	0,114
10	231	0,089	24	372	0,121
11	246	0,090	∞	392	

Einen so regelmäßigen Verlauf der Quellung kann man aber nur erwarten, wenn das quellende Plättchen recht dünn ist. Bei einer dickeren Platte quillt zunächst die äußere Schicht stark an, während die inneren Teile noch wenig verändert sind. Das Quellen der äußeren Schicht beeinflußt aber das der inneren Teile dank der

[1]) Hanst. bot. Abhandl. 4, 42 (1879).

Digitized by Google

Druckwirkung, die sie ausübt, und so kommt es, daß der Verlauf der Quellung stark und in keiner sehr einfachen Form von der Dicke der quellenden Schicht abhängt.

Daß eine solche Inhomogenität während des Quellens statthat, geht daraus hervor, daß der Brechungsexponent von Leimzylindern beim Quellen in regelmäßiger Weise von außen nach innen zunimmt [1]).

Einige Versuche über die Abhängigkeit der Quellungsgeschwindigkeit von der Temperatur wurden von Dimitrievics [2]) und von Reinke [3]) an Erbsen angestellt. Danach tritt die Quellung deutlich rascher bei höherer Temperatur ein, ohne daß das Quellungsmaximum merklich verschoben ist (siehe S. 505). Vor allem ist der erste Anstieg der Gewichtszunahme bei höherer Temperatur viel steiler als bei niedriger; so waren z. B. in einem Fall bei 35° 97 % der gesamten Gewichtszunahme in 6^h erreicht, bei 5° in der gleichen Zeit nur 60 %; das Gleichgewicht wurde im ersten Fall doch erst nach etwa 24^h erreicht, im zweiten nach 48^h.

Der Aufstieg von Flüssigkeiten in Gelgerüsten.

Die am häufigsten untersuchte Erscheinung dieser Art ist das Ansteigen von Flüssigkeiten in Filtrierpapier, Kohlestäben u. dergl. Schon Décharme [4]) hat solche Versuche ausgeführt, dann besonders Goppelsröder [5]), dessen Ergebnisse Wo. Ostwald [6]) diskutiert und berechnet hat. Es handelt sich wohl grundsätzlich um einen Vorgang, der dem Aufsteigen in Kapillarröhren sehr ähnlich ist (siehe S. 89); nur hat man es hier mit sehr engen Räumen zu tun, die Wände sind nicht völlig starr, die Verdampfungsbedingungen andre, die Möglichkeit einer Adsorption gelöster Stoffe größer: lauter Umstände, welche die an sich schon komplizierte Erscheinung noch weiter verwickeln. Der Verlauf des Vorganges ist aber wie bei dem Ansteigen in Kapillarröhren durchaus logarithmisch.

Ostwald fand, daß in einem weiten Bereich eine Formel $s^n = k \cdot z$ die beobachteten Vorgänge deckt, wo s die Aufstiegsstrecke, z die Zeit und n und k Konstanten sind. Diese Gleichung ist aber insofern bedenklich, als in ihr die treibende Kraft, d. h. der Abstand vom Gleichgewichtsstand der Flüssigkeit nicht vorkommt;

[1]) siehe u. a. Schwarz, Exners Repert. d. Phys. **21**, 702 (1885).
[2]) loc. cit. S. 505.
[3]) Hanst. bot. Abhandl. **4**, 83 (1879).
[4]) Ann. d. chim. et d. phys. (4) **29**, 415 (1873); (5) **3**, 417 (1874).
[5]) Verhandl. d. Naturforsch. Gesellsch. zu Basel **19**, Heft 2 (1907).
[6]) Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Koll. **2**, Supplementheft II, S. XX (1908).

Digitized by Google

nach unendlich langer Zeit ist Gleichgewicht erreicht und $\frac{ds}{dz} = 0$. was die Formel nicht ergibt. Wenn sie trotzdem empirisch so gut stimmt, so dürfte dies daran liegen, daß alle Beobachtungen in weitem Abstand vom Gleichgewicht ausgeführt worden sind.

Es entspricht aber ganz den Erwartungen, daß die Zähigkeit der Flüssigkeit vor allem maßgebend ist: Wo. Ostwald fand, daß das Aufsteigen um so langsamer vor sich ging, je zäher die Flüssigkeit war.

Die Quellung in wässerigen Lösungen.

Die Quellung in wässerigen Lösungen ist ziemlich umfänglich untersucht worden, vor allem deshalb, weil die in der Natur vorkommenden Quellungen in solchen Lösungen vor sich gehen. Dennoch ist man weit davon entfernt, über die Einzelheiten der hier auftretenden Beziehungen Auskunft geben zu können.

Allerdings trifft das, was man in groben Zügen zunächst erwarten wird, durchaus zu: alles, was die Teilchen eines elastischen Gels leichter gegeneinander verschiebbar macht, was also den Elastizitätsmodul verkleinert, muß die Quellung begünstigen und umgekehrt. Der Elastizitätsmodul von Gelatinegelen wird durch Salze gemäß ihrer Lyotropie beeinflußt (siehe S. 480): Chloride und Nitrate verkleinern, Sulfate erhöhen ihn. Dementsprechend fand schon Hofmeister[1]), daß bei Chloriden (des Kaliums, Natriums und Ammoniums), Nitraten und Bromiden (des Natriums) die in gleichen Zeiten aufgenommene Wassermenge größer ist als bei reinem Wasser, während sie bei Natriumsulfat, -zitrat, -tartrat und -azetat kleiner ist; stark hydroxylhaltige Stoffe (Alkohol, Zucker) schließen sich den letzteren an. Ganz besonders stark quellend scheint das Rhodanion zu wirken[2]), das sich überhaupt vielfach am einen Ende der lyotropen Reihe befindet (siehe S. 412).

Noch vollkommener ist der Parallelismus zwischen der (ja ebenfalls lyotropen) Beeinflussung des Erstarrungsvermögens der Gelatine

[1]) Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **28**, 210 (1891); siehe ferner Spiro. Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**, 276 (1904), der u. a. zeigt, daß Sole von As_2S_3 u. a. keinen Einfluß auf die Quellung von Gelatine haben; allerdings wirkt das käufliche $Fe(OH)_3$-sol auffallend quellungsbegünstigend, aber dies ist wahrscheinlich auf die Anwesenheit von $FeCl_3$ zurückzuführen, das stark in diesem Sinne wirkt. Ein dialysiertes Sol zeigte die Wirkung nicht.

[2]) siehe Meusel, Über die Quellkraft der Rhodanate und die Quellung als Ursache fermentartiger Reaktionen, Gera, 1886.

Digitized by Google

durch Salze und andere Stoffe und der Beeinflussung ihrer Quellbarkeit. Wo. Ostwald[1]) hat, nach einer ähnlichen Methode wie Hofmeister arbeitend, die in gleichen Zeiten von Gelatineplatten aufgenommene Wassermenge w in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung mit den $\frac{\Delta \eta}{\Delta z}$-c-Kurven von v. Schröder (siehe S. 419) verglichen. Die Zunahme der Zähigkeit eines Sols mit der Zeit $\frac{\Delta \eta}{\Delta z}$ war ja ein Maß für das Bestreben eines Sols, in ein Gel überzugehen. In der Fig. 73 sind nach oben die w-c-Kurven, nach unten die $\frac{\Delta \eta}{\Delta z}$-c-Kurven aufgetragen. Sie verhalten sich sehr nahe wie Spiegelbilder: was das Gelatinieren begünstigt, benachteiligt die Quellung und umgekehrt.

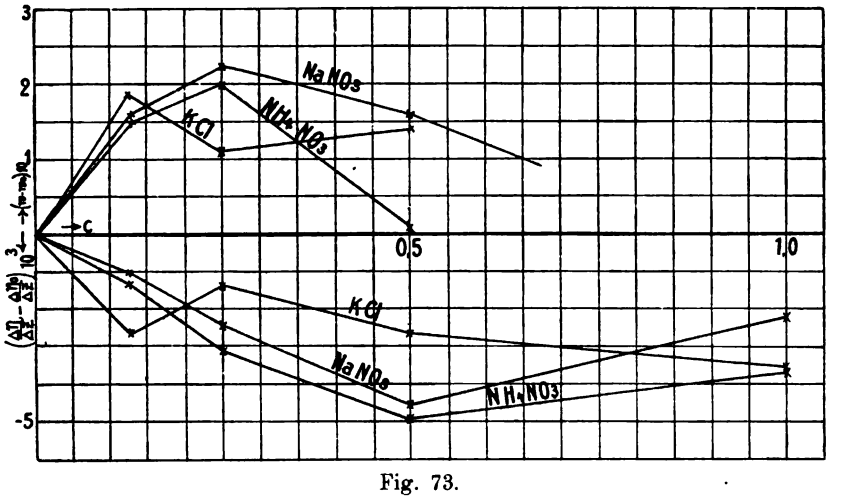


Fig. 73.

Es wäre verfrüht, wollte man die außerordentliche Verwickeltheit dieser Kurven zu erklären suchen. Schon S. 481 wurde darauf hingewiesen, daß die Zähigkeit bei Solen und Gelen kein sehr einfacher Parameter ist; ferner entspricht die von Hofmeister und Ostwald benutzte Quellungsgröße keinem Gleichgewichtszustand. Die einzige, zum Vergleich geeignete Größe, das Quellungsmaximum, ist aber schwer zu bestimmen, da es erst in sehr langer Zeit erreicht wird, so daß die Solbildung und chemische Reaktionen stark in Frage kommen.

Die Verhältnisse werden dadurch noch unübersichtlicher, daß man auch die Verteilung des gelösten Stoffes zwischen Gel und Wasser,

[1]) Pflüg. Arch. **108**, 563 (1905); **111**, 581 (1906).

Digitized by Google

genauer zwischen der Gelwand der Flüssigkeit der Hohlräume und der äußeren Flüssigkeit mitberücksichtigen muß. Hofmeister hat schon eine Reihe Versuche in dem Sinn ausgeführt, daß er den Salzgehalt in den Leimplatten nach dem Quellen bestimmte. Es ergab sich bei einem quellungsbegünstigenden Salz (Na Cl) wie bei einem in höheren Konzentrationen benachteiligenden (Natriumtartrat) keine wesentlich andere Konzentration in der Gelatine; es wäre also keine starke Adsorption vorhanden (was mit anderen Erfahrungen übereinstimmt, S. 165 u. folg.).

Daß eine Adsorption gelöster Stoffe bei quellenden Gelen statthat, braucht kaum besonders erwähnt zu werden. Hofmeister[1]) führt einige Messungen mit Methylviolett und Gelatine an, die zeigen, daß der Farbstoff stark gespeichert wird. Die Versuche sind nicht genau genug, um erkennen zu lassen, ob die gewöhnliche Adsorptionsisotherme gilt. Auch die Salze, die die Asche käuflicher Gelatine ausmachen, scheinen nach Art einer Adsorption gebunden zu sein; in diesem Sinn deutet Bayliß[2]) mit Recht eine Reihe von Versuchen, bei denen er die Gelatine mit immer frischem Wasser auswusch und die Leitfähigkeit des letzteren bestimmte. Weiter reichen Versuche von Herzog und Adler[3]), die Hautpulver als quellendes Adsorbens verwandten. In einer Reihe von Fällen galt die Adsorptionsisotherme (so bei Resorzin, Pyrogallol, Zitronensäure); sehr häufig stellten sich Abweichungen ein: die $\lg\frac{x}{m}$ - lg c - Kurve war nicht grade sondern oft stark konvex oder konkav (so bei Phenol, Brenzkatechin, organischen und anorganischen Säuren usw.). Es ist dies kaum merkwürdig, da ein so reaktionsfähiger Stoff wie das Hautpulver chemisch angegriffen werden kann, und damit seine Grenzflächenspannung und deren Beeinflußbarkeit durch gelöste Stoffe verändert wird. Sehr interessant ist eine sehr deutlich negative Adsorption von Zucker und Eiweiß. Wie es die Theorie verlangt (siehe S. 57), ist sie nicht groß (bei einer Dextroselösung war die Drehung vorher 18,19°, nachher 18,64°; in einem Ovalbuminsol betrug die Zunahme 7%). Als Beispiel, wie die Adsorption durch Änderung der Natur der Oberfläche beeinflußt wird, mag noch erwähnt werden, daß Gelatine Zucker nur adsorbiert, wenn sie mit Formaldehyd gegerbt ist. Es erübrigt noch zu bemerken, daß die Adsorption (Phenol

---

[1]) Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **28**, 224 (1891).

[2]) Biochem. Journ. **1**, 175 (1906).

[3]) Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. **2**, Supplem.-Heft II, III (1908).

Digitized by Google

war der gelöste Stoff) auch beim Hautpulver überaus rasch erfolgt (nach 10 Minuten 95 % der zu adsorbierenden Substanz), und die Gleichgewichte sich durchaus umkehrbar und sauber einstellen.

Die Diffusion in Gelen; das Verhalten von Membranen.

Die Diffusion gelöster Stoffe in Gelen ist keine so einfache Erscheinung, wie es zuerst den Anschein hatte. Graham[1]) beobachtete bekanntlich, daß Kochsalz in einem Gelatinegel ebenso rasch diffundiert wie in reinem Wasser. Das Gleiche fand de Vries[2]) für $CuSO_4$ in einem Gelatinegel und K_2CrO_4 in einem Kieselsäuregel und Voigtländer[3]) für eine Reihe verschiedener Salze in Agargelen. Später aber zeigten Nell[4]), Bechhold und Ziegler[5]) u. a., daß diese geringe Beeinflussung der Diffusionskonstanten durch die Gegenwart des Gelgerüstes nur für verdünnte Gele angenähert gilt; in konzentrierten diffundieren die meisten Stoffe, Elektrolyte wie Nichtelektrolyte, sehr viel langsamer.

Wenn die Diffusion in wenig konzentrierten Gelen nicht merklich verändert wird, so entspricht dies der Tatsache, daß die Konzentration der Lösung in den Hohlräumen des Gels meist dieselbe ist wie in der äußeren Flüssigkeit; das Diffusionsgefälle bleibt sich gleich. Wenn in konzentrierten Gelen die Diffusionskonstante deutlich verkleinert ist, so wird man daraus folgern, daß die Gelwände doch dem Durchtritt des Gelösten einen entschiedenen Widerstand entgegensetzen, und daß die Diffusion selbst wesentlich in der gelatinearmen Flüssigkeit der Hohlräume geschieht. Bechhold gelangt zu dem gleichen Ergebnis auf Grund des nachfolgenden Versuches: er erzeugte in einem Gelatinegel dadurch, daß er zwei geeignete Salze gegeneinander diffundieren ließ, eine Niederschlagsmembran im Gel, die die weitere Diffusion des Salzes völlig hinderte. Nun läßt sich zeigen, daß das Gelgerüst zwischen dem Niederschlag unverändert vorhanden ist; der so übrig bleibende Diffusionsweg muß also dem gelösten Stoff einen allzu großen Widerstand geboten haben.

Bechhold und Ziegler haben ferner darauf hingewiesen, daß Stoffe, die die Elastizität usw. der Gele verändern, auch ihre Durchlässigkeit für gelöste Stoffe beeinflussen: Na_2SO_4, Trauben-

[1]) Lieb. Ann. **121**, 5 u. 29 (1862).
[2]) Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas **3**, 375 (1884).
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **3**, 316 (1889).
[4]) Drud. Ann. **18**, 323 (1905).
[5]) Zeitschr. f. phys. Chem. **56**, 105 (1906).

Digitized by Google

zucker, Glyzerin und Alkohol machen Gelatine- und Agargele für dritte Stoffe (Farbstoffe, Elektrolyte) weniger durchlässig, Harnstoff, in geringerem Maße auch Chloride und Jodide, begünstigen die Diffusion. Die genannten Forscher finden keinen strengen Parallelismus mit dem „Schmelzpunkt" der Gele; dieser willkürliche Parameter ist aber kaum zweckmäßig, sondern man dürfte bei einem Vergleich mit einem charakteristischen Parameter der Gele (Elastizität, Zähigkeit u. a. m., siehe S. 476 u. folg.) eher Erfolg haben.

An die Durchlässigkeit der Gele für gelöste Stoffe schließt sich unmittelbar das Verhalten der Membrane an, ein Gebiet, das bekanntlich gelegentlich der Entwicklung der osmotischen Theorie der Lösungen sehr eingehend vor allem von Tammann[1]) und Walden[2]) untersucht wurde, ohne daß sich allgemeine Gesetzmäßigkeiten herausstellten. Die Membrane lassen sich fast durchweg als Gele auffassen, und zwar sind es meist wenig elastische; sie sind ja vielfach aus amorph-flockigen Niederschlägen entstanden, deren Zwischenräume dann mit Wasser erfüllt sind. Man neigte erst der Ansicht zu, daß ihre größere oder geringere Durchlässigkeit eine Funktion der Porenweite sei, und daß demgemäß höher molekulare Stoffe schwerer hindurchdiffundieren sollten als solche mit kleinerem Molargewicht. Diese Auffassung bestätigte sich im großen und ganzen nicht. Es äußerten sich vielmehr weit stärker jene Eigenschaften, die sich auch in den eben genannten Versuchen von Bechhold und Ziegler bemerkbar machten und so oft als lyotrope bezeichnet worden sind, obwohl sich bei den Membranen individuelle Eigentümlichkeiten stärker vordrängen. Die meisten (Membrane aus Ferrozyankupfer, -kobalt, -nickel, -zink, Kobaltizyankupfer, -kobalt, -nickel, -kadmium, Kobalt-, Nickelsilikat, Nickeloleat, Gerbsäure-β-Leim) sind durchlässig für Säuren und Basen, für die Halogenide und Nitrate der Alkalien und vieler Amine, von Nichtelektrolyten für Stoffe wie Harnstoff, Wasserstoffperoxyd; schwer durchlässig oder undurchlässig sind sie für die Salze der Sulfate, Phosphate, Karbonate und vieler organischer Säuren, für die Salze der Erdalkali-, Erd- und Schwermetalle, solche der tetrasubstituierten Ammonderivate, von Nichtelektrolyten für die hydroxylhaltigen Stoffe wie Glyzerin, Zucker u. a. m. Von Farbstoffen werden die basischen und viele Salze der sauren nur wenig durchgelassen, leicht dagegen Farbsäuren wie Eosin u. a.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 255 (1892).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 699 (1892).

Digitized by Google

Eine einheitliche Erklärung dürfte notwendig scheitern. Es handelt sich wohl um eine Reihe von Faktoren: Diffusionskonstante und Adsorbierbarkeit, Molargewicht und Löslichkeit in der Substanz der Membranwände möchten alle zu berücksichtigen sein. Ja, ein und derselbe Faktor könnte unter Umständen in verschiedenem Sinne Einfluß haben. So könnte starke Adsorbierbarkeit an den Wänden den Transport des gelösten Stoffes begünstigen, weil sie im Sinne einer größeren Löslichkeit wirkt; sie könnte auch hemmen, wenn sie so stark ist, daß Diffusionsbahnen dadurch verstopft werden (siehe S. 515) oder der gelöste Stoff deshalb in dem erst berührten Teil der Membran zurückgehalten wird.

Was für die Diffusion gilt, spiegelt sich notwendig in der Leitfähigkeit wider, vorausgesetzt, daß sich die Gelsubstanz nicht aktiv an der Neubildung von Ionen beteiligt. Bei Gelatine und Agar ist dies nur wenig der Fall; daher konnte Nell[1]) bei Gelatinegelen eine Erniedrigung der Leitfähigkeit von Kupfersulfat finden, die quantitativ mit der aus der Verlangsamung der Diffusion berechneten übereinstimmte, vorausgesetzt, daß er die geringe Leitfähigkeit des reinen Gelatinegels in Rücksicht zog.

Eine eigentümliche Erscheinung ist bei der Diffusion in Gallerten zuerst von Liesegang[2]) beobachtet worden: er ließ einen Silbernitrattropfen in ein Gelatinegel, das Ammoniumbichromat enthielt, hineindiffundieren. Das schwerlösliche Silberchromat schied sich dann nicht gleichförmig sondern in gut ausgeprägten Ringen ab, die in immer weiteren und weiteren Kreisen den Tropfen umgaben. Ostwald[3]) erklärte die Erscheinung in der Weise, daß erst eine bestimmte große Konzentration des Silbernitrats vorhanden sein müsse, damit die metastabile Grenze erreicht wird, bei der sich die Keime des unlöslichen Salzes bilden. An ihnen scheidet sich das in der Umgebung befindliche Chromat ab. Sobald dieser Kreis hinreichend an Ammoniumbichromat verarmt ist, kann das Silbernitrat weiterdiffundieren und einen neuen Ring übersättigen.

Tatsächlich sind die Erscheinungen, wie Liesegang[4]) und vor allem Bechhold[5]) gezeigt haben, verwickelter. Einmal kommt die Fähigkeit der Gelatine in Betracht, die Bildung von Nieder-

[1]) Drud. Ann. **18**, 339 (1905).
[2]) Photogr. Arch. 1896, S. 321.
[3]) Lehrbuch d. allgem. Chem. (2. Aufl.) **2**, II, 778 u. folg.
[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 444 (1907).
[5]) Zeitschr. f. phys. Chem. **52**, 185 (1905).

Digitized by Google

schlägen hintanzuhalten (siehe S. 454); dadurch kann ein größerer Kreis Silber- und Chromat-Ion enthalten, ohne daß es zur Ausfällung kommt. Alles, was die elastischen Eigenschaften der Gelatine ändert (siehe S. 480), spielt auch hier eine Rolle. Dann zeigte Bechhold, daß die Löslichkeit des Silberchromats etwas durch Ammonsalz erhöht wird; so bedingt das bei der Wechselwirkung entstehende Ammonnitrat, daß sich dicht hinter einem Silberchromat ring eine Zone ausbildet, in die das Silbernitrat hineindiffundieren kann, ohne gefällt zu werden. Auch die ausfällenden Eigenschaften der Ionen kommen in Frage.

Bechhold beobachtete auch, daß eine ringförmige Abscheidunng auftritt, wenn in einem Gelatinegel ein Sol in ein zweites hineindiffundiert, mit dem es eine Fällung geben kann; bei den unregelmäßigen Reihen, die unter diesen Umständen vorkommen (siehe S. 444 u. folg.), ist ein solches Verhalten durchaus erklärlich.

Die Enzymreaktionen.

Man versteht unter Enzymen bekanntlich Stoffe (oder Stoffgemische), die in der organischen Welt vorkommen, und die in ausgesprochenem Maße im Stande sind, eine Reihe chemischer Vorgänge zu beschleunigen. In vielen Fällen hat man sie nicht von dem organischen Gewebe trennen können; wo es gelungen ist, erwiesen sich die Enzymen als Gebilde, die den Eiweißstoffen nahestehen. Sind die Enzyme in Wirksamkeit, so sind sie entweder als hydrophile (oder hydrophobe?) Sole suspendiert oder sie befinden sich als Gele an den Wänden des betreffenden Gewebes bezw. im Reagensglas. Immer hat man es also mit Katalysen im zweiphasigen System zu tun, bei denen die Grenzfläche eine gewisse Rolle spielen wird.

Der Mechanismus dieser Reaktionen ist überaus mannigfaltig. Es ist hier nicht der Ort, auf alle die schon bekannten Fälle einzugehen; nur einige typische mögen herangezogen werden, an denen deutlich zu tage tritt, daß all die Faktoren maßgebend sind, die bei den durch Grenzflächen bezw. Solen beeinflußten Reaktionen aufgetreten sind: Adsorption, Brownsche Bewegung u. a. m.

Es gilt also das, was auf S. 115 u. folg., 173—174, 380 u. folg. auseinandergesetzt wurde: man hat die Diffusion und die Reaktion an der Grenzfläche zu berücksichtigen, die Adsorption und die Bildung von Zwischenprodukten kommen hinzu. Im einen Grenzfall hat man den von der Nernst-Brunnerschen Theorie beschriebenen Vorgang, bei dem die Adsorption sehr gering ist, die Reaktionen an der Grenzfläche schnell erfolgen, und so nur die

Digitized by Google

Diffusion zu berücksichtigen ist. Wie dieser Fall bei der Zersetzung des Wasserstoffperoxyds durch massives Platinmohr verwirklicht war (siehe S. 381), so konnte ihn Henri[1]) künstlich bei einem Enzym in der folgenden Weise erzeugen: er löste in einem Gelatinesol das Enzym Invertin, ließ das Sol erstarren, bedeckte es noch mit einer sehr dünnen Schicht reiner Gelatine und schichtete dann eine Rohrzuckerlösung darauf; die Konzentration derselben nahm nach einer Reaktion der ersten Ordnung ab, wie es bei einer Diffusion zutreffen muß; auch der Temperaturkoeffizient war entsprechend klein, etwa 1,2.

Die im natürlichen Gewebe vorkommenden Enzymwirkungen dürften oft diesem Fall entsprechen, nämlich dann, wenn das Enzym an einer Wand haftet, sein Quellungszustand nur wenig geändert und der katalysierte Stoff nicht merklich adsorbiert wird.

Meist beobachtet man die Wirkung des Enzyms unter anderen Bedingungen; es bildet ein gewöhnlich wohl hydrophiles Sol. Hier gestaltet sich alles merklich verwickelter, erinnert aber in vielen Punkten an die Katalyse durch kolloid gelöstes Platin, ein Parallelismus, auf den zuerst Bredig[1]) aufmerksam gemacht hat. Betrachtet man z. B. die Wirkung von kolloid gelöstem Invertin auf eine Rohrzuckerlösung[2]): die nach der ersten Ordnung berechneten Konstanten sind nicht streng konstant, sondern wachsen deutlich an im Verlauf der Reaktion; d. h. bei kleineren Zuckerkonzentrationen wird verhältnismäßig mehr invertiert. Hier hat man aber schon den möglichen Einfluß von Reaktionsprodukten. Schaltet man diesen aus und vergleicht nur die Geschwindigkeiten bei verschiedenen Anfangskonzentrationen des Zuckers, so trifft man auf die eigentümliche Tatsache, daß die Geschwindigkeit zunächst mit steigendem Zuckergehalt anwächst — aber nicht diesem proportional — dann konstant bleibt, um schließlich bei großen Konzentrationen wieder zu sinken (siehe Fig. 74). Dieser Verlauf dürfte sich am einfachsten aus zwei einander entgegenwirkenden Einflüssen erklären lassen: vielleicht würde die Geschwindigkeit proportional der Konzentration in der Lösung zunehmen, wie es das Diffusionsgefälle verlangt, wenn nicht die wachsende Zähigkeit der Lösungen die Rührbedingungen (Brownsche Bewegung) und Diffusionsgeschwindigkeit so erniedrigten, daß zum Teil eine völlige Kompensation erfolgte. Offenbar erklärt

---

[1]) C. R. **142**, 97 (1906).

[1]) Anorgan. Ferm. S. 39 u. folg.

[2]) Henri, Lois général. de l'action d. diastases S. 50 u. folg.

Digitized by Google

dieser Kurvenverlauf zum Teil die Abweichungen der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung: im horizontalen Teil der Kurve Fig. 74 muß ja bei kleiner Konzentration die Konstante wachsen, weil ebensoviel umgesetzt wird wie bei der größeren Konzentration, während die umgesetzte Menge doch proportional kleiner sein müßte, damit das Gesetz erfüllt würde.

Aber hier sind noch andere Wirkungen zu berücksichtigen: der Zusatz der Reaktionsprodukte verkleinert nämlich die Inversionsgeschwindigkeit, und zwar ist vor allem die Lävulose wirksam. Es müssen also auch chemische Einflüsse, die Bildung von Zwischenprodukten u. dergl. berücksichtigt werden.

Die Geschwindigkeit wächst proportional dem Enzymgehalt: die Abhängigkeit ist demgemäß einfacher als bei der Katalyse des Platins

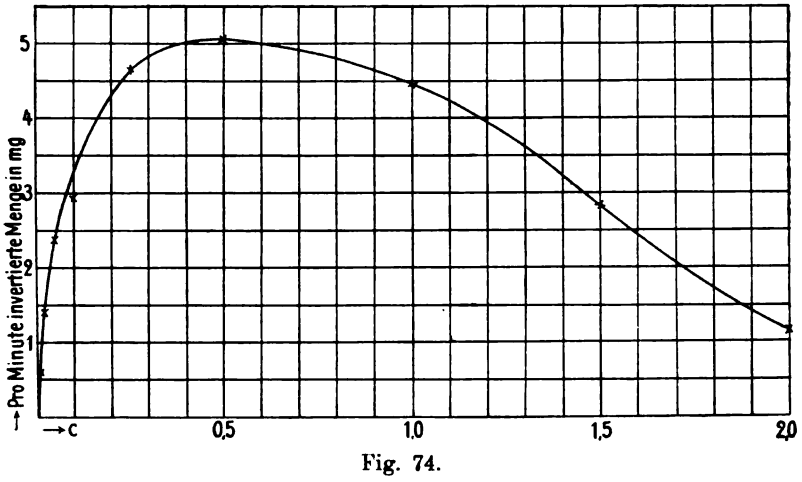


Fig. 74.

(siehe S. 382). Der Temperaturkoeffizient ist 1,7; es zeigt sich also der gleiche Unterschied zwischen Katalyse durch kolloid gelöstem Enzym und ruhig gelagertem (siehe S. 519), wie er zwischen kolloid gelöstem Platin und Platinmohr bestand (siehe S. 387), was Bredig zuerst erkannte. Die dort gegebene Erklärung hierfür dürfte auch bei dem Enzym Stich halten.

Henri[1]) hat noch durch sorgfältige Versuche nachgewiesen, daß das Enzym selbst im Laufe seines Wirkens nicht verändert wird.

Man sieht: wie bei der Katalyse durch Platinsol, drängt sich überall das einfache Schema von Nernst und Brunner hervor,

[1]) Lois général. de l'action d. diastases S. 59.

Digitized by Google

wird aber oft durch chemische und kapillarchemische Einflüsse verdeckt und modifiziert.

Von anderen Enzymreaktionen mag folgendes bemerkt werden: das von Senter[1]) so eingehend untersuchte, H_2O_2 zersetzende Ferment des Blutes, die Hämase, zeigt ein einfacheres Verhalten als das Platinsol unter den gleichen Bedingungen. Die Katalyse läßt sich beinahe restlos durch eine Gleichung erster Ordnung beschreiben, wenn auch ein gewisses Ansteigen der Konstanten bei kleinen H_2O_2-Konzentrationen, ähnlich wie beim Platin, nicht zu verkennen ist. Man kann dies vielleicht auf eine Adsorption (siehe S. 382) zurückführen. Die Geschwindigkeit steigt einfach dem Enzymgehalt proportional. Die Störungen durch Säuren und Basen erinnern daran, daß man es mit einem amphoteren Eiweißstoff zu tun hat; sie sind weitgehend umkehrbar, und die Verminderung wächst stärker als proportional der Konzentration der Säure (vielleicht chemisches Gleichgewicht, an dem mehrere Mole Säure beteiligt sind). Die Vergiftungen gehen vielfach denen beim Platin parallel, zeigen aber deutlich individuelle Abweichungen.

Sehr charakteristisch ist der von Jacobson[2]) zuerst gefundene Einfluß des OH'-ions auf die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch das Ferment Emulsin — ähnlich verhält sich Pankreas- und Malzenzym —. Wie bei der Katalyse des H_2O_2 durch ein Pt-sol (siehe Fig. 60, S. 383), wird auch hier bei einer gewissen kleinen OH'-ionkonzentration ein Maximum der Zerfallsgeschwindigkeit beobachtet (siehe Fig. 75). Die Erklärung, die für das Platin galt, dürfte auch hier Stich halten.

Die von Henri[3]) vor allem untersuchten Wirkungen des Emulsins auf Salizin, der Amylase auf Stärke gleichen in vielen Hinsichten der Katalyse des Invertins auf Rohrzucker.

Schließlich sei noch eine Reaktion etwas anderer Art erwähnt: die Bildung und Verseifung der Fettsäureester (speziell des Amylbutyrats) durch das Enzym Lipase, die Bodenstein und Dietz[4]) in erster Linie quantitativ untersucht haben. Das Reaktionsmedium ist hier nicht Wasser, sondern Amylalkohol, und das Ferment ist nicht kolloid gelöst, sondern wird als quellbare Masse durch Rühren mechanisch verteilt gehalten. Wie schon angedeutet, handelt

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **44**, 257 (1903); **51**, 673 (1905).

[2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **16**, 340 (1892).

[3]) Lois général. de l'action d. diastases S. 101 u. folg.

[4]) Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 605 (1906); ferner Dietz, Zeitschr. f. physiol. Chem. **52**, 279 (1907).

Digitized by Google

es sich um ein Gleichgewicht, das sich bei konstanter Konzentration des Alkohols und des Wassers durch eine Gleichung

$$k = \frac{(\text{Ester})^{1/2}}{(\text{Säure})}$$

ausreichend beschreiben läßt. Der Exponent $^1/_2$ der Esterkonzentration deutet darauf hin, daß der Ester in einem Adsorptionsgleichgewicht zwischen der Oberfläche des Ferments und der Lösung verteilt ist.

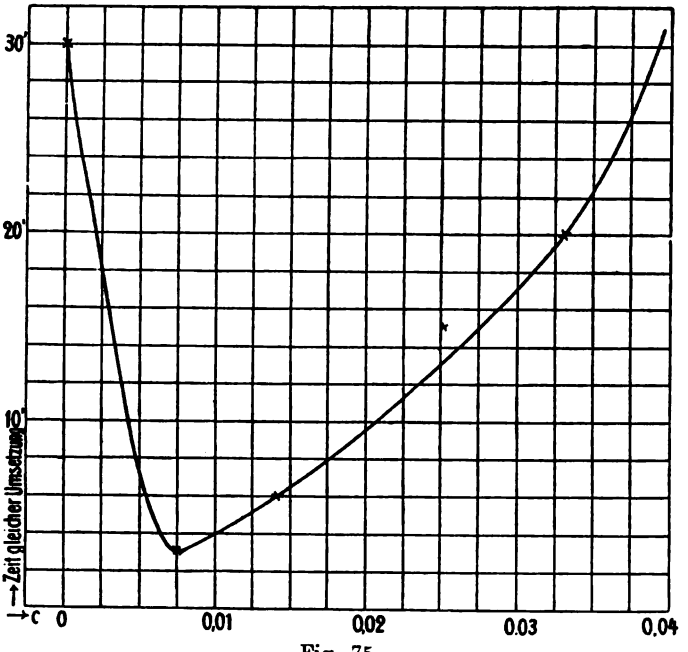


Fig. 75.

Auffallend, weil im Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz der Wärmelehre, scheint zunächst die Tatsache, daß das Gleichgewicht beim Enzym bei einem Estergehalt von etwa 75 % liegt, im homogenen System dagegen bei etwa 85 %. Da aber diese Abweichung deutlich mit dem Wachsen des Wassergehalts im Amylalkohol zunimmt, so dürfte sie wahrscheinlich darauf zurückzuführen sein, daß beim Enzym die Wasserkonzentration nicht in zutreffender Weise berücksichtigt ist; man hat die Verteilung des Wassers zu bedenken, die durch die Quellung des Enzyms bedingt ist.

Die Geschwindigkeit der Esterbildung bezw. des Esterzerfalls entspricht dem, was die Gleichgewichtsgleichung voraussehen läßt, nämlich einer Differentialgleichung

$$\frac{d\,(\text{Ester})}{dz} = k_1(\text{Säure}) - k_2(\text{Ester})^{1/2},$$

Digitized by Google

wobei natürlich anzunehmen ist — falls man die Potenz $^1/_2$ auf die Adsorption schiebt —, daß sich das Adsorptionsgleichgewicht, verglichen mit der chemischen Reaktion, schnell einstellt.

In den bisherigen Fällen durfte man annehmen, daß der gelöste Stoff zum Enzym diffundieren muß. Natürlich kann auch das Umgekehrte eintreten, daß bei der chemischen Veränderung eines kolloid gelösten Stoffes durch ein Enzym, letzteres von dem ersteren adsorbiert wird. Dies wäre z. B. bei der Verdauung des Eiweiß durch Pepsin, den hämolytischen Vorgängen u. a. denkbar. Nur eine eingehende Untersuchung aller Bedingungen erlaubt es zu entscheiden, ob eine bloße chemische Wechselwirkung zwischen reagierendem Stoff und Enzym anzunehmen ist, oder ob es sich auch um eine Adsorption handelt.

Systeme mit mehr als zwei Phasen und solche mit zwei festen Phasen.

Zu den Systemen, die noch zu besprechen wären, zählen zunächst die Gele, in denen noch eine weitere amorphfeste Phase dispers verteilt ist; solche Gele sind z. B. die Bromsilbergelatineschicht der photographischen Platte. Was diese Gebilde besonders auszeichnet, ist ihre große Beständigkeit; wie ein wässeriges Suspensionskolloid durch ein „Schutzkolloid" beständiger gemacht wird, so bedingt die zähe Struktur des Gels eine noch kräftigere Schutzwirkung. Es gelingt daher, in solchen Gelen die Formart der dispersen Phase in Zwischenstufen festzuhalten, die sonst wegen ihrer Unbeständigkeit der Beobachtung entgehen. Daran liegt z. B. fraglos die Schwierigkeit, lichtempfindliche Bromsilberplatten ohne Gelatine zu erzielen[1]; die stark lichtempfindliche Form des Bromsilbers ist so unbeständig, daß es nur in einem Gelatinegel gelingt, sie zuverlässig festzuhalten.

Es sei noch ein Beispiel erwähnt, aus dem hervorgeht, wie in einem solchen Gel ein Vorgang umkehrbar verfolgt werden kann, der im Sol irreversibel verläuft. Kirchner und Zsigmondy[2]) stellten durch Vermischen von Gold- und Gelatinesolen goldhaltige Gelatinegele her. Diese hatten feucht eine rote Farbe, eingetrocknet wurden sie blau, um beim Anfeuchten wieder rot zu werden usw. Die Farbenänderung war völlig der gleich, die ein rotes Goldsol beim Ausfällen durch Salzzusatz erfährt (siehe S. 363). Es folgt

[1]) Siehe Weisz, Zeitschr. f. phys. Chem. **54**, 322 (1906).

[2]) Drud. Ann. **15**, 573 (1904).

Digitized by Google

aber aus diesen Versuchen, daß es zur Erzeugung der blauen Farbe lediglich darauf ankommt, die kleinen, weit voneinander entfernten Goldteilchen zu größeren Klumpen zu vereinen, — sie ließen sich im trockenen Gel mit einem gewöhnlichen Mikroskop bei Anwendung der höchsten Apertur als Körner erkennen; da das Goldsol, von dem man ausgegangen war, Teilchen von meist 15 $\mu\mu$ enthielt, mußten 100 bis 1000 Teilchen sich zu einem Klumpen vereinigt haben. — Ferner sieht man, daß sich die Teilchen zu so lockeren Verbänden vereinen, daß sie sich leicht umkehrbar wieder dispers verteilen lassen. Es kann dies als Beweis dafür gelten, daß auch bei den wässerigen Solen die erste Flockung prinzipiell umkehrbar verläuft (siehe S. 346) [1]).

Wenn man ein gold- oder silberhaltiges Gelatinegel quellen läßt, dehnt und unter Spannung trocknet, so erweist es sich, wie Ambronn und Zsigmondy [2]) gefunden haben, als dichroitisch. Ist die Dehnungsrichtung der Polarisationsebene des durchgehenden Lichtes parallel, so ist die Farbe des durchgehenden Lichtes beim Gold hellrot bezw. gelblichrot; sind die Richtungen gekreuzt, so ist sie dunkelblauviolett; beim Silber sind die entsprechenden Farben hellrötlichgrau bezw. tief dunkelbraun. Schon früher hatte Ambronn [3]) eine ähnliche Erscheinung beobachtet. Wenn man natürlich vorkommende, anisotrope Substanzen wie Holzfasern, Haare, Chitinsehnen u. dergl. mit Gold- oder Silbersalzlösungen behandelt, so werden diese in der organischen Substanz reduziert, und man erhält feine Gold- bezw. Silbersuspensionen, an welchen man einen völlig analogen Dichroismus findet. Von besonderer Wichtigkeit dürfte aber folgende Beobachtung desselben Forschers [4]) sein: erzeugt man in den sehr engen, schwarzen Räumen, die entstehen, wenn man etwa die sorgfältig gereinigten Flächen eines Deckglases und eines Objektträgers zusammendrückt, durch Reduktion Kristalle von Silber oder Gold (beim Silber z. B. durch Belichten einer Silbernitratlösung), so zeigen diese einen ausgesprochenen Dichroismus; und zwar ist der Farbenwechsel dem oben beschriebenen völlig gleich. Sehr oft hat man es hierbei mit Sphärokristallen zu tun. Diese dichroitischen Kristalle sind unbeständig und wandeln sich im Laufe der Zeit von selbst in eine metallisch glänzende

[1]) Über ähnliche Versuche an Bromsilbergelatine siehe Schaum, Jahrbuch f. Photograph. 1906, 146; 1907, 176.

[2]) Ber. d. Königl. sächs. Gesellsch. d. Wissensch., Sitzung v. 31. Juli 1899.

[3]) Ber. d. Königl. sächs. Gesellsch. d. Wissensch., Sitzung v. 7. Dezbr. 1896.

[4]) Zeitschr. f. wissensch. Mikrosk. **22**, 349 (1905).

Digitized by Google

Schicht um. Diese Versuche lehren einmal, daß man auch in den künstlich hergestellten engen Räumen, nicht nur in den natürlichen der Gele, derartige dichroitische Metallkristalle erhalten kann; ferner machen sie es wahrscheinlich, daß es sich um eine andere labile Formart des Metalls handelt, wie sie voraussichtlich auch primär bei der Herstellung der Metallsole auftritt. Ihre Umwandlung in stabilere Formen dürfte dort wie bei den Carey Leaschen Silberschichten[1]) für die mannigfachen Farbänderungen mit verantwortlich sein.

Dann wären noch Gele oder richtiger Sole zu betrachten, deren Dispersionsmittel Glas ist, in dem Metalle oder andere Stoffe dispers verteilt sind. Bekanntlich gehören viele gefärbte Gläser dieser Gruppe an; das rote Goldrubinglas war es ja, an dem die Untersuchungen Zsigmondys einsetzten, und an dem zuerst das Ultramikroskop mit Erfolg erprobt wurde. Das Goldrubinglas wird folgendermaßen hergestellt: in dem Glasfluß wird ein Goldpräparat z. B. Cassius' scher Goldpurpur aufgelöst; das goldhaltige Glas ist beim Abkühlen ganz farblos und erst beim vorsichtigen Wiederanwärmen tritt die rote Farbe des Rubinglases auf. Im Ultramikroskop zeigt es wie das Goldsol viele Goldsubmikronen bezw. -amikronen, die sich bequem auszählen lassen, da sie keine Brownsche Bewegung haben. Das Rubinglas wird blau im durchgehenden, braun im reflektierten Licht, wenn es zu rasch oder zu lange auf höhere Temperatur erhitzt wird, eine Farbenänderung, die der bei der Fällung eines Goldsols auftretenden durchaus entspricht; es vereinigen sich eben die Teilchen, die natürlich im weichen, heißen Glas Brownsche Bewegung haben, zu größeren Klumpen (siehe S. 364).

Das farblose Goldglas, das man vor dem Erhitzen in den Händen hat, ist nicht als Lösung von metallischem Gold aufzufassen, sondern enthält das Gold in irgend einer Verbindung (Goldsilikat od. dergl.); denn die Goldlösung müßte nach Maxwell Garnett[2]) (siehe auch S. 318) eine rote Farbe haben, wie ein Glas, das das Gold in der feinsten amikronischen Verteilung enthält. Offenbar wird die Goldverbindung beim Anwärmen zu Gold reduziert. Auch reduzierende Einflüsse wirken ähnlich: so wurde ein farbloses Goldglas, zwei

[1]) Americ. Journ. of Science (3) **37**, 476 (1889); **38**, 47, 129, 237 (1889); **41**, 179, 259, 482 (1891); **42**, 312 (1891). Phil. Mag. (5) **31**, 238, 320, 497 (1891); **32**, 337 (1891).

[2]) Trans. Roy. Soc. **205**, A, 251 (1906).

Digitized by Google

Tage lang der Radiumemanation ausgesetzt, deutlich rubinrot [1]). Die Tatsache, daß die durch die Strahlung erzeugte Färbung das Glas gleichmäßig durchsetzt, deutet darauf hin, daß die β-Strahlen vor allem aktiv sind [2]).

Ähnliche Verhältnisse liegen bei Silber- und Kupfergläsern vor [3]). Ja, die durch Kathoden- und Radiumstrahlen bedingte violette Färbung vom gewöhnlichen Glas dürfte auf eine Abscheidung von feinen Natriumteilchen zurückzuführen sein, die. aus der Farbe ihres Dampfes zu schließen, violett färben müßten [4]).

Siedentopf [5]) hat nachgewiesen, daß die gefärbten Salze (vor allem Steinsalz usw.) Gebilde ganz ähnlicher Art sind. Man findet solches, meist blaugefärbtes Steinsalz natürlich in vielen Salzlagern und kann es auch künstlich herstellen, indem man entweder das Salz Natriumdämpfen aussetzt oder es reduzierenden Einflüssen (Kathodenstrahlen, Radiumstrahlen u. a. m.) unterwirft. Unter dem Ultramikroskop zeigte das gefärbte Salz Submikronen und Amikronen, die als aus metallischem Natrium bestehend angesehen werden mußten. Dafür sprach u. a., daß in der Nähe der Siedetemperatur des Natriums das Salz rasch entfärbt wurde, daß die Farbenänderungen bei höherer Temperatur denen gleichen, die Wood [6]) bei Natriumhäuten im Vakuum bei höherer Temperatur beobachtet hat, ferner die Herstellungsmethode der künstlich gefärbten Salze und ihr photoelektrische Verhalten. Aus dem anomalen Polarisationszustand des seitlich zerstreuten Lichtes schließt Siedentopf, daß die Natriumteilchen nicht kugelförmig, sondern nadel- oder blättchenförmig sein müssen.

Wie die goldhaltigen Gelatinegele (siehe S. 524), so werden auch die festen Steinsalzgele dichroitisch, und zwar wenn man senkrecht zur Hexaederfläche drückt [7]); durchgehendes rotes Licht ist parallel, durchgehendes blaues senkrecht zur Hexaederfläche polarisiert, während dementsprechend im seitlich abgebeugten Licht das Grüne parallel, das Orangegelbe senkrecht polarisiert ist.

---

[1]) Nach Soddy, zitiert von Maxwell Garnett, Trans. Roy. Soc. 203, A, 460 (1904).

[2]) Maxwell Garnett, Trans. Roy. Soc. **205**, A, 267 (1906).

[3]) Maxwell Garnett, Trans. Roy. Soc. **205**, A, 259 u. folg.

[4]) Maxwell Garnett, Trans. Roy. Soc. **205**, A, 266 (1906).

[5]) Phys. Zeitschr. **6**, 855 (1905).

[6]) Phil. Mag. (6) **3**, 396 (1902); (6) **4**, 425 (1902 ; (6) **6**, 259 (1903).

[7]) Siedentopf, Ber. d. Deutsch. phys. Gesellsch. **9**, 621 (1907); Phys. Zeitschrift 8, 850 (1907).

Digitized by Google

Die Erscheinung ist unabhängig von der Größe und dem Abstand der Teilchen von einander. Bemerkenswert ist ferner, daß der unregelmäßige Polarisationszustand des seitlich zerstreuten Lichtes beim Drücken verschwindet, und man zwei senkrecht zu einander stehende Polarisationsrichtungen behält. Im Laufe der Zeit, rascher durch Erwärmen, geht der Dichroismus wieder zurück. Die Ursache der Erscheinung ist möglicherweise darin zu suchen, daß die kleinen Natriumteilchen durch den Druck deformiert werden.

Schließlich seien noch kurz die Eigenschaften der nicht gelartigen Gebilde besprochen, die man ebenfalls bei der Abscheidung der dispersen Phase aus Solen, vor allem den hydrophoben, erhalten kann. Man bekommt die disperse Phase beim Ausfällen oder Eindampfen in der Form von amorphen Flocken, Krusten, hornartigen Massen, Spiegeln u. dergl., bei denen im allgemeinen nicht mit Sicherheit zu sagen ist, ob sie homogen sind oder ob sie Dispersionsmittel enthalten. Die Eigenschaften der so gewonnenen Stoffe weichen meist stark von denen ab, die die betreffenden Stoffe im gewöhnlichen, kristallinischen Zustand zeigen: die Löslichkeit ist größer, die Dichte und Farbe anders, es ist Lichtempfindlichkeit keit vorhanden, die sonst fehlt u. a. m.

Die Frage ist nur: muß man jetzt eine neue Formart annehmen oder genügt zur Erklärung der abweichenden Eigenschaften die Auffassung, daß man die normale Formart habe, bloß in überaus feiner Verteilung. Maxwell Garnett[1]) neigt der Ansicht zu, daß es bei den Metallen nur auf Verschiedenheiten der Lagerung und Verteilung der Moleküle ankommt, nicht darauf, daß die Moleküle selbst sich bezüglich ihres Inhalts an freier Energie unterscheiden. Seine Gründe dafür sind: daß die Farbänderungen dünner Goldschichten beim Erwärmen[2]) und das Verhalten dünner Silberschichten, wie man sie durch Eintrocknenlassen Carey Leascher Silbersole erhält[3]), derart sind, wie man sie theoretisch erwarten kann, falls Schichten mit verschieden feiner Verteilung der Metallmoleküle vorliegen; das gleiche gilt für die Farbänderungen der von Wood[4]) untersuchten dünnen Natriumschichten beim Erwärmen.

Und doch läßt sich manches wohl schwer von diesem Standpunkt aus verstehen. Es sei an das Verhalten der Silberspiegel

[1]) Trans. Roy. Soc. **205**, A, 277 u. folg. (1906).

[2]) Faraday, Phil. Trans. **147**, 145 (1857). Beilby, Proc. Roy. Soc. **72**, 226 (1903).

[3]) Carey Lea, loc. cit. S. 525.

[4]) loc. cit. S. 526.

Digitized by Google

erinnert. Nach den Untersuchungen von Oberbeck[1]), Lüdtke[2]) Grimm[3]) u. a. ist der elektrische Widerstand eines frisch hergestellten Silberspiegels größer, als man ihn nach seiner Dicke schätzen sollte, und nimmt mit der Zeit ab. Diese zeitliche Abnahme ist äußerst abhängig von äußeren Umständen; sie wird nicht nur sehr durch Wärme und Druck beschleunigt, vor allem wirken auch chemische Einflüsse: z. B. bedingt eine sehr verdünnte Kupfernitratlösung eine sehr rasche Verringerung des Widerstandes[4]).

Zur Erklärung dieser Erscheinung wird man fraglos annehmen, daß das Silber sich zuerst in einer entweder andern Verteilung oder andern Form abscheidet. Dem entspricht die Tatsache, daß die dünnsten Spiegel das ungewöhnliche Verhalten am auffallendsten zeigen. Gerade der überraschende Einfluß von Fremdstoffen deutet aber auf eine allotrope Formart hin, deren Umwandlung in die gewöhnliche Form katalytisch beschleunigt wird, während es schwer einzusehen ist, wie Fremdstoffe auf eine Änderung der Verteilung der Silberteilchen einwirken sollen. Übrigens läßt sich der zeitliche Verlauf bei den Versuchen Oberbecks[5]) ganz befriedigend durch eine Reaktionsgleichung erster Ordnung berechnen. Man wird also sowohl eine verschiedene feine Verteilung wie auch das Auftreten anderer Formarten berücksichtigen müssen.

---

[1]) Wied. Ann. **46**, 265 (1892); **47**, 353 (1892).

[2]) Über die Eigenschaften verschiedener Silbermodifikationen. Dissertation, Greifswald. 1893.

[3]) loc. cit. S. 268.

[4]) Grimm, Drud. Ann. **5**, 471 (1901); nach Vignon [Bull. de la Soc. chim. Paris (3) **29**, 515 (1903)] erleichtert etwas Kupferion die Bildung der Silberspiegel.

[5]) Wied. Ann. **46**, 266 1892).

Digitized by Google

C. Die Bedeutung der Kapillarchemie für technische und physiologische Fragen.

Das große Interesse, das in der letzten Zeit der Kapillarchemie, speziell der Kolloidchemie zugewandt wurde, hat nicht zum geringsten seine Ursache darin, daß sie für technische und physiologische Fragen von großer Bedeutung ist. Sie ist so ganz und gar nicht ein künstliches Produkt des Laboratoriums, sondern überall in der Natur wie in der Praxis lassen sich ähnliche Erscheinungen und Vorgänge beobachten, wie man sie bei kapillarchemischen Untersuchungen bewußt erzeugt. Es ist nicht die Aufgabe eines Buches wie des vorliegenden, näher darauf einzugehen, welche erfolgreichen Anwendungen auf den genannten Gebieten gemacht worden sind. Nur einige Grundsätze allgemeiner Art mögen hervorgehoben und das Typische einiger der wichtigsten hierher gehörigen Gebiete möge herausgeschält werden.

Bisher hatte man wohl zu wenig die Rolle der Grenzfläche berücksichtigt und alles auf rein chemische oder osmotische Vorgänge zurückzuführen gesucht. Als man die Bedeutung der Kapillarchemie zu erkennen begann, war es nur eine natürliche Reaktion, daß man sie etwas überschätzte und nun Erscheinungen einseitig etwa als Adsorption oder als Fällung eines Suspensionskolloids auffaßte, die tatsächlich verwickelter waren. Man findet beim naturwissenschaftlichen Forschen oft, daß man gern geneigt ist, zwischen nur zwei Variablen einen komplizierten funktionellen Zusammenhang anzunehmen, daß man sich aber vor der Einführung von mehr Variablen scheut. Tatsächlich schließt man sich aber der Erfahrung gewöhnlich besser an, wenn man den möglichen Einfluß einer beträchtlichen Anzahl von Variablen ins Auge faßt; gelingt es dann, die Wechselwirkung von zweien rein herauszuheben, so erweist er sich häufig als recht einfach. So sind aller Voraussicht nach die meisten Vorgänge, zu deren Deutung man die Kapillarchemie heranzieht, wie etwa das Färben, Gerben, die biologischen Prozesse, sehr verwickelt, und neben ihrer kapillarchemischen Seite

Digitized by Google

darf man wohl kaum die rein chemische, die osmotische u. a. m. vernachlässigen; jede rein chemische oder osmotische oder adsorptionschemische Erklärungsweise dürfte eben, weil zu einseitig, falsch sein, und die ganze Aufgabe der Forschung besteht darin, zu prüfen: wie weit handelt es sich um chemische Reaktion, wie weit um Adsorption, um feste Lösung usw.

Beim Färbeprozeß können kapillarchemische Vorgänge in dreifacher Weise in Frage kommen. Einmal sind die Farbstofflösungen nicht ganz echte Lösungen, sondern sie gehören meist den Semikolloiden an (siehe S. 439 u. folg.); dann sind die Fasern Gele, und zwar mäßig quellbare; drittens ist die Aufnahme der Farbstoffe durch die Fasern, wie bereits S. 149 erwähnt wurde, sicher eine Adsorption. Schon die Arbeiten von v. Georgievics[1]), Appleyard und Walker[2]) und Biltz[3]) lehrten, daß die Adsorptionsisotherme für die Aufnahme der Farbstoffe, sowohl der sauren und der basischen, wie der mehr und der weniger kolloiden gültig ist, und Freundlich und Losev[4]) zeigten, daß sogar in Einzelheiten, der Größe des Adsorptionsexponenten usw. die Aufnahme der Farbstoffe durch Fasern bei Zimmertemperatur der durch Kohle parallel geht. Bei der Vorbehandlung der Fasern kann alles in Betracht kommen, was den Quellungszustand eines Gels beeinflußt, und ebenso muß die Gegenwart von Salzen und anderen Stoffen in der Farbstofflösung insofern von Einfluß sein, als sie die Fällung von Kolloiden bedingt.

Nach zwei Richtungen hin bedarf der Färbevorgang — wenn man von der großen Zahl der Einzelheiten absieht — grundsätzlich der Aufklärung. Es tritt bei der Farbstoffaufnahme sowohl bei den Fasern wie bei der Kohle häufig eine Spaltung des Farbsalzes ein, vor allem bei den basischen Farbstoffen: das Kation geht an das Adsorbens, das Anion bleibt in der Lösung. Nach den Auseinandersetzungen auf S. 169 kann dies nur darauf beruhen, daß bereits von vornherein auf dem Adsorbens adsorbierte Stoffe durch den Farbstoff verdrängt werden. Für das aufgenommene Farbstoffkation muß ein anderes, ursprünglich an der Faser adsorbiertes Kation in die Lösung treten; es ist noch nicht aufgeklärt, um welche Kationen es sich hier handelt — häufig scheint es das H-ion

[1]) loc. cit. S. 151.
[2]) loc. cit. S. 151.
[3]) Berl. Ber. **37**, 1766 (1904); **38**, 2963, 2973, 4143 (1905).
[4]) loc. cit. S. 149.

Digitized by Google

zu sein —, noch welche Bedeutung diese von vornherein adsorbierten Stoffe für den Färbevorgang haben.

Ferner bleibt zur Zeit fraglich, ob tatsächlich der Adsorptionskomplex Faser—Farbstoff genügt, um die Echtheit vieler Färbungen zu erklären, oder ob man annehmen muß, daß nach erfolgter Adsorption langsam verlaufende chemische Vorgänge zwischen Fasersubstanz und Farbstoff letzteren noch fester binden. Es muß nochmals hervorgehoben werden (siehe S. 165), daß die bloße Adsorption unter Umständen eine durchaus echte Färbung bedingen kann: Wird bis zur Erschöpfung des Farbbades gefärbt, so steht mit der adsorbierten Farbstoffmenge eine sehr kleine Farbstoffkonzentration in der Lösung im Gleichgewicht; durch Zufuhr neuer Wassermengen kann nur eine so kleine Menge Farbstoff in Lösung gehen, daß die Konzentration im Waschwasser kleiner ist als die des erschöpften Farbbades. War letzteres entfärbt, so ist es das Waschwasser erst recht. Lösungen stark adsorbierbarer Stoffe, etwa der Seifen usw., können natürlich wieder Farbstoff von der Faser verdrängen. Es ist hiermit nicht gesagt, daß bei dem technischen Färben nicht doch noch weitere chemische Vorgänge zu berücksichtigen sind. Um diese Frage zu entscheiden, wäre es zweckmäßig, die etwaigen zeitlichen Veränderungen gefärbter Fasern zu verfolgen und die Aufnahme des Farbstoffes bei verschiedenen Temperaturen und verschieden zusammengesetzten Lösungen zu untersuchen: Arbeiten, die zum Teil schon von Pelet[1]) und seinen Schülern in Angriff genommen sind[2]).

Das Gerben ähnelt dem Färben in hohem Maße. Die Gerbstofflösungen sind recht kolloid, die Haut ist ein quellbares Gel und die Aufnahme des Gerbstoffes durch die Haut ist in ihren ersten Stadien sicher eine Adsorption. Es verteilt sich z. B. Tannin zwischen Lösung und Hautpulver nach der Adsorptionsisotherme, wenn der Wechselwirkung nicht allzulange gedauert hatte[3]). Stiasny[4]) zeigte dann auch, daß andere Säuren von Hautpulver quantitativ in ganz ähnlichem Verhältnis aufgenommen werden wie von Kohle; so werden z. B. die drei gechlorten Essigsäuren von beiden gleichstark adsorbiert.

[1]) Pelet u. Grand, Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. 2, 41, 83 (1907—1908), Pelet u. Andersen, Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. 2, 225 (1907—1908).

[2]) Einen guten Überblick über den gegenwärtigen Stand der Theorie des Färbens bietet C. G. Schwalbe, Neuere Färbetheorien, Stuttgart 1907.

[3]) Unveröffentlichte Versuche von J. v. Schröder.

[4]) Collegium 1908, S. 117.

Digitized by Google

Aber beim Gerben steht es doch außer Frage, daß auf die Adsorption noch eine weitere, wahrscheinlich chemische Wechselwirkung zwischen Haut und Gerbstoff folgt. Der größte Teil des Gerbstoffes wird vom Hautpulver in sehr kurzer Zeit adsorbiert, aber dies frische Gemisch von Gerbstoff und Hautpulver hat noch kaum lederartige Eigenschaften; erst im Laufe vieler Tage wird es hart, „gegerbt", ohne daß hierbei viel mehr Gerbstoff aufgenommen wird. Auch andere Eigenschaften ändern sich; z. B. wird das frische mit Gerbstoff beladene Hautpulver noch leicht durch Alkalien gelöst, ein älteres nicht [1]).

Bei der Gerbung mit Formaldehyd kommt sogar nur eine chemische Veränderung der Hautsubstanz in Frage; eine merkliche Adsorption ist nicht nachzuweisen.

Will man die auf der photographischen Platte vor sich gehenden Erscheinungen deuten, so müssen kapillarchemische Vorgänge durchaus berücksichtigt werden, worauf Lüppo-Cramer [2]) vor allem hingewiesen hat. Die Bromsilbergelatineplatte ist ja der Typus eines Systems, bei dem eine amorph-feste, disperse Phase in einem Gel verteilt ist, und für sie gilt alles, was S. 523 ausgeführt wurde; das Gel bedingt also die Haltbarkeit der zweifellos sehr instabilen, stark lichtempfindlichen Bromsilberform, die sich sonst rasch in andere Formen umwandeln würde. Lüppo-Cramer [3]) möchte auch das Reduktionsprodukt des Bromsilbers als ein Gebilde ansehen, bei dem metallisches Silber von Bromsilber adsorbiert ist, nicht als ein Subbromid des Silbers. Mag diese Frage noch als unentschieden gelten, sicher wird man erwarten können, daß bei der Sensibilisierung mit Farbstoffen die Adsorption derselben durch das Bromsilber von Wichtigkeit ist [4]).

Es würde zu weit führen, wollte man noch näher auf die Bedeutung der Kapillarchemie für die Agrikulturchemie, für die Frage der Abwässerreinigung, für die Gärungsgewerbe, für die Industrien des Kautschuks, der Kunstseide, des Zelluloids, des Zements u. a. m. eingehen.

Nur die kapillarchemische Seite der physiologischen und biologischen Erscheinungen mag kurz berührt werden. Hier

[1]) Unveröffentlichte Versuche von J. v. Schröder.

[2]) u. a. Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. **1**, 165, 206 (1906—1907); **2**, 103, 135 (1907—1908).

[3]) Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. **2**, 103, 135 (1907—1908).

[4]) z. B. Lüppo-Cramer, Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. **1**, 227 (1906—1907).

Digitized by Google

gilt in noch höherem Maße das, was auf S. 529—540 betont wurde. Es gibt vielleicht wenige Vorgänge dieser Art, bei denen nicht irgend etwas Kapillarchemisches zu berücksichtigen ist: man hat ja zur Genüge darauf hingewiesen, wie notwendig bei der riesigen Grenzflächenentwicklung in der organisierten Welt die Adsorption, die Änderung der Grenzflächenspannung usw. von Einfluß sein müssen und wie groß die Rolle der Kolloide hier ist. Andererseits gibt es vielleicht nicht allzuviele physiologische und biologische Vorgänge, die sich restlos als rein kapillarchemisch werden deuten lassen. Die Möglichkeit der chemischen Reaktion, der Lösung ist zu groß. Die Frage wird meist darauf hinauslaufen: wie setzen die verschiedenen physikalischen und chemischen Vorgänge den Gesamtvorgang zusammen?

Schon im Laufe der bisherigen Betrachtung mußten Erscheinungen, die eigentlich bereits zur physiologischen Chemie gehören, näher besprochen werden und zwar deshalb, weil es noch nicht gelungen ist, künstlich ähnlich geartete Systeme herzustellen: es waren die Enzymreaktionen (siehe S. 518 u. folg.) und das Verhalten der Agglutininbakterien (siehe S. 468 u. folg.). Bezüglich der Enzymreaktionen ist nichts Wesentliches hinzuzufügen, es sei denn der Hinweis, daß sie in der organisierten Welt äußerst verbreitet sind; da ihre kapillarchemische Seite selten zu vernachlässigen ist, so begreift man, welche Bedeutung die Kenntnis derselben für dieses Gebiet besitzt.

Was die Fällung der Agglutininbakterien betrifft, so ist das Nötige darüber auch schon oben gesagt worden. Es mag aber noch kurz erörtert werden, wie weit die Aufnahme des Agglutinins durch die Bakterien als Adsorption anzusprechen ist. Bekanntlich herrscht schon seit Jahren Meinungsverschiedenheit hierüber: Arrhenius[1]) u. a. halten die Bindung des Agglutinins durch die Bakterien für ein Lösungsgleichgewicht, Biltz[2]) u. a. für ein Adsorptionsgleichgewicht. Die Ähnlichkeit der Aufnahme des Agglutinins durch die Bakterien mit einer gewöhnlichen Adsorption ist aber so gut wie vollkommen: es gilt die Adsorptionsisotherme mit den gewöhnlichen Exponenten, die Raschheit der Einstellung u. a. m. Als Beispiel mag die Aufnahme von Typhysagglutinin durch Typhusbazillen nach Messungen von Eisenberg und Volk[3]) angeführt werden, an dem Biltz[4]) zuerst die

[1]) Immunochem. S. 95.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **48**, 615 (1904).
[3]) Zeitschr. f. Hygiene **40**, 155 (1902).
[4]) Medizinisch-naturwissenschaftl. Archiv **1**, 363 (1907).

Digitized by Google

Adsorptionsisotherme geprüft hat; die Zahlen geben relative Werte an.

Tabelle 126.

$$a = 21{,}9\,;\ \frac{1}{n} = 0{,}637.$$

Freies Agglutinin in der Lösung	Agglutinin i. d. Bazillen beob.	berech.
20	180	170
60	340	360
500	1 500	1 520
3500	6 500	5 960
9000	11 000	11 400

Aber unerklärt bleibt bei der Annahme der Adsorption die spezifische Wirkung des Agglutinins, d. h. die Tatsache, daß z. B. ausschließlich Typhusagglutinin Typhusbakterien in Agglutininbakterien verwandelt. Hier kann man nur an eine chemische Wechselwirkung denken etwa in der Weise, daß bloß das Typhusagglutinin im stande ist, die Grenzschicht der Typhusbakterien so zu verändern — vielleicht zu erhärten —, daß sie statt einer hydrophilen eine hydrophobe Suspension geben (siehe S. 470).

In mancher Hinsicht ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Wechselwirkung von Toxinen und Antitoxinen. Hier sind beide Stoffe ausgesprochen kolloid, wie aus den Werten der Diffusionskonstanten hervorgeht, die Arrhenius[1]) gemessen hat.

Tabelle 127.

Stoff	$D \cdot 10^6 \cdot cm/sec^2$
Diphterietoxin	0,016
Diphterieantitoxin	0,0017
Tetanolysin	0,043
Antitetanolysin	0,0024

Da diese Werte sich auf die Diffusion in Gelatine beziehen, so erlauben sie keinen weiteren Schluß, als daß beide Stoffe kolloid sind, und zwar das Antitoxin kolloider als das Toxin.

Die Bindung des Toxins durch das Antitoxin erinnert in vielen Fällen wiederum lebhaft, wie gleichfalls Biltz vor allem ausgeführt hat, an eine Adsorption. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein, für das die Adsorptionsisotherme gilt, wie die nachfolgende Tabelle

[1]) Immunochem., S. 17.

Digitized by Google

zeigt; sie ist auf Grund von Versuchen von Madsen[1]) nach Biltz[2]) für die Aufnahme von Diphterietoxin durch -antitoxin berechnet worden.

Tabelle 128.

$$a = 177; \frac{1}{n} = 0{,}102$$

Freies Toxin in der Lösung	Toxin an dem Antitoxin beob.	berechn.
1,2	197	180
5,6	210	210
11,1	222	230
17,2	237	240
28,0	240	255
32,2	270	260
49,8	251	270
57,6	283	275
72,8	272	280
74,4	511	283 (!).

Allerdings gilt dasselbe, was für die Bindung des Agglutinins gesagt wurde: da die Wirkung spezifisch ist, wird man notwendig wohl auch noch eine chemische Einwirkung berücksichtigen müssen. Ferner äußert sich auch sehr ausgesprochen die kolloide Natur der beiden Substanzen darin, daß, obwohl die Vorgänge in gewissem Sinne reversibel sind, doch eine zeitliche Abhängigkeit vorhanden ist, wie man sie bei der Fällung von Solen kennt. Dort macht es ja bekanntlich etwas aus, ob man z. B. das fällende Salz sofort oder allmählich portionsweise zum Sol gibt (siehe S. 349 u. 431). Hieran erinnert sehr lebhaft der sog. Danyszeffekt bei der Wechselwirkung von Toxin und Antitoxin, worauf Höber und Gordon[3]) zuerst aufmerksam machten. Dieser besteht darin, daß, wenn man eine bestimmte Menge eines Toxins einer gegebenen Menge Antitoxin zufügt, die Giftigkeit des resultierenden Gemisches — also die Konzentration an freiem Toxin — kleiner ist, als wenn man das Toxin allmählich zusetzt. Dies deutet darauf hin, daß auch ein dynamischer Vorgang, etwa ein Zusammenballen des Antitoxins, bei der Wechselwirkung zu berücksichtigen ist; natürlich wäre auch eine allmähliche, chemische Umwandlung des Antitoxins nicht ausgeschlossen.

[1]) siehe Immunochem., S. 131.
[2]) Mediz.-naturwissenschaftl. Archiv **1**, 362 (1907).
[3]) loc. cit. S. 431.

Digitized by Google

Es sind noch eine große Zahl anderer physiologischer Vorgänge in der letzten Zeit auf eine Adsorption zurückgeführt worden: ich nenne nur die Bindung des Sauerstoffs im Blut [1]), die Aufnahme gewisser Alkaloide durch Organe [2]) u. a. m. Bei diesen allen dürfte die Adsorption sicher von Wichtigkeit sein; ob sie alles erklärt, läßt sich zur Zeit nicht behaupten. Auch für die Färbung der Gewebe gilt ähnliches, was für die Färbung im allgemeinen S. 530 bis 531 auseinandergesetzt wurde.

Daß die Chemie der Emulsionskolloide und Gele für die physiologische Chemie von Bedeutung ist, braucht nicht betont zu werden: handelt es sich doch dort vor allem um Eiweißstoffe und Gele. Es ist daher nicht erstaunlich, daß die lyotropen Eigenschaften der Salze, die dabei immer wieder in den Vordergrund traten, auch bei vielen physiologischen Salzwirkungen hervorstechen [3]). Es mag in diesem Zusammenhang nicht vergessen werden, daß die Bildung geschichteter Strukturen in der Natur wohl mit Recht auf die Erscheinung der Liesegangschen Ringe zurückgeführt werden kann, worauf Bechhold [4]) aufmerksam gemacht hat.

Aber auch die Fällung von Suspensionskolloiden hat Analoga in der Natur. Auf das Verhalten der Agglutininbakterien wurde schon S. 468 u. folg. eingegangen; die dort betrachtete Umwandlung eines hydrophilen Sols in ein hydrophobes dürfte sich vielleicht als ein sehr wichtiger, oft auftretender physiologischer Vorgang herausstellen. Einseitiger Einfluß des positiven oder negativen Ions, vereint mit einer großen Bedeutung der Wertigkeit, findet sich noch bei mancher anderen Erscheinung: es sei nur an die von Lillie [5]) untersuchte Entgiftung durch Salze erinnert.

---

[1]) Wo. Ostwald, Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. **2**, 264, 294 (1907—1908).

[2]) Freundlich, Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. **2**, 68 (1907—1908).

[3]) Siehe z. B. Höber, Pflüg. Arch. **106**, 599 (1905); Mayr, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**, 548 (1906).

[4]) loc. cit. S. 517.

[5]) Americ. Journ. of Physiol. **10**, 433 (1904).

Digitized by Google

Anhang.

Zu den nachfolgenden Tabellen ist zu bemerken:

Tabelle I macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit; es sind vor allem die Angaben aufgeführt, die Rezepte zur Herstellung der betreffenden Sole enthalten.

Die Auswahl der in Tabelle II zusammengestellten Sole ist insofern willkürlich, als die Methode von Svedberg grundsätzlich auf alle organischen Medien anwendbar ist und schon mit Erfolg auf eine Reihe anderer tatsächlich angewandt worden ist. Die aufgeführten Sole sind als Beispiele anzusehen.

In Tabelle III finden sich nur einige anorganische Emulsionskolloide und ein Hinweis auf einige eigentümliche, künstlich hergestellte organische Emulsionskolloide, die Grimaux hergestellt hat. Die große Zahl der natürlichen Sole der Eiweiß- und Leimstoffe, Dextrine, Stärke u. a. m. aufzuführen, hat vorerst kein Interesse.

Für Tabelle IV gilt ähnliches wie für Tabelle II. Es wurde schon früher S. 454 erwähnt, daß Gelatine, Albumin u. a. in gewisser Konzentration so gut wie auf alle feinverteilten Stoffe suspendierend wirken. Daher sind nur solche Angaben mitgeteilt, die besonders charakteristisch sind. Auch die ziemlich umfangreiche Patentliteratur über derartige Sole ist nur insofern berücksichtigt worden, als die angewandte Methode oder die Natur der suspendierten Stoffe besonders interessant waren.

Digitized by Google

Tabelle I.

Suspensionskolloide mit Wasser als Dispersionsmittel.

a) Elemente.

Disperse Phase	Herstellungsmethode	Eigenschaften	Literaturnachweis
Cu	Reduktion einer verdünnten $CuSO_4$-lösung mit unterphosphoriger Säure bei 70—80°.	Sehr unbeständig; blau im durchfallenden, kupferrotbraun im reflektierten Licht.	Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**, 355 (1902).
Cu	Zerstäubung im Lichtbogen; das Cu muß als rauher, feinverteilter Niederschlag vorhanden sein: chemisch oder elektrolytisch verkupferte Drähte als Elektroden.	Braun.	Billiter, Berl. Ber. **35**, 1933 (1902).
Ag	Reduktion von Silberzitrat durch Erhitzen, durch Einwirken von H_2 und Behandeln des Reduktionsproduktes mit NH_3.	Blutrot.	Muthmann, Berl. Ber. **20**, 986 (1887).
Ag	Reduktion von Silbernitrat mit zitronensaurem Eisenoxydul; Umfällen mit NH_4NO_3 und Emulgieren der Produkte in Wasser.	Blutrot.	Carey Lea, Americ. Journ. of Scienc. **37**, 476 (1889); **38**, 47 (1889); siehe auch Schneider, Berl. Ber. **24**, 3370 (1891).
Ag	Reduktion von $AgNO_3$-lösung (mit Soda neutralisiert) mit Hydrazinhydrat; Dialyse.	Dunkelolivengrün bis hellgraugrün.	Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**, 350 (1902).
Ag	Reduktion von verdünnter $AgNO_3$-lösung, die Na-azetat enthält, mit Pyrogallol; Dialyse.	Hell braunrot; unbeständig.	Henrich, Berl. Ber. **36**, 615 (1903).

Digitized by Google

Ag	Reduktion von verdünnter $AgNO_3$-lösung mit Brenzkatechin, Hydrochinon u. a.	Olivengrün.	Garbowski, Berl. Ber. **36**, 1215 (1903).
Ag	Reduktion von Ag_2O durch H_2 in Wasser bei 50—60°.	In der Durchsicht gelbbraun bis rot, ja blau. Enthalten Ag_2O und Substanz der Gefäßwände (Kieselsäure usw.)	Kohlschütter, Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 52 (1908).
Ag	Zerstäuben von Ag-drähten in Wasser mit Gleichstromlichtbogen.	Grünbraun.	Bredig, Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 953; Anorg. Ferm. S. 31.
Au	Reduktion von schwachalkalischen, sodahaltigen $AuCl_3$-lösungen mit Formaldehyd.	Rot.	Zsigmondy, Zeitschr. f. Elektrochem. **4**, 546 (1898).
Au	Statt Formaldehyd eine ätherische Phosphorlösung.	Rot.	Zsigmondy, Zur Erkenntnis d. Kolloid. S. 100.
Au	Reduktion in neutraler Lösung mit Hydrazinhydrat in der Kälte. In sehr verdünnter Lösung in der Wärme erhält man ein rotes Sol.	Blau; sehr beständig.	Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chem. **31**, 448 (1902) u. **32**, 348 (1902).
Au	Reduktion mit Hydrochinon.	Rot und blau.	Henrich, Berl. Ber. **36**, 612 (1903).
Au	Reduktion mit Pyrogallol, Phlorogluzin und ähnlichen Stoffen.	Rot und blau.	Garbowski, Berl. Ber. **36**, 1217 (1903).
Au	Eine ätherische $AuCl_3$-lösung wird in Azetylenwasser getropft.	Rot.	Blake, Americ. Journ. of Scienc. (4) **16**, 381 (1903).
Au	Reduktion mit salzsaurem Phenylhydrazin.	Rot bis grün; sehr beständig.	Gutbier und Resenscheck, Zeitschr. f. anorg. Chem. **39**, 112 (1904).

Digitized by Google

Tabelle I (Fortsetzung).

Suspensionskolloide mit Wasser als Dispersionsmittel.

a) Elemente.

Disperse Phase	Herstellungsmethode	Eigenschaften	Literaturnachweis
Au	Erhitzen einer Lösung von reinem $AuCl_3$ in Wasser mit Äthyl- bezw. Methylalkohol.	Rot bis blau.	Vanino, Berl. Ber. **38**, 463 (1905).
Au	Reduktion einer $AuCl_3$-lösung mit CO.	Rot.	Donau, Wien. Monatsh. **26**, 525 (1905).
Au	Reduktion einer $AuCl_3$-lösung mit Pinen, Terpentin- und Rosmarinöl.	Rot bis blau.	Vanino u. Hartl, Berl. Ber. **39**, 1696 (1906).
Au	Reduktion von $AuCl_3$-lösung mit verschiedenen Zuckerarten.	Rot bis blau.	Vanino, Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. **2**, 51 (1907). Leidler, Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. **2**, Supplementheft I, S. XXIII (1907).
Au	Zerstäuben von Au-drähten im Gleichstromlichtbogen in ganz schwach alkalischer Lösung.	Rot bis blau.	Bredig, Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 951. Bredig, Anorg. Ferm. S. 24.
Zn	Zerstäuben von Zn-drähten im Gleichstromlichtbogen.	Sehr unbeständig.	Bredig, Zeitschr. f. phys. Chem. **32**, 128 (1900).
Zn	Zerstäuben im Gleichstromlichtbogen mit verzinkten, rauhen Drähten.	Sehr unbeständig.	Billiter, Berl. Ber. **35**, 1933 (1902).
Cd	Zerstäuben von Cd-drähten im Gleichstromlichtbogen unter luftfreiem Wasser.	Dunkelbraun; sehr unbeständig.	Bredig, Zeitschr. f. phys. Chem. **32**, 127 (1900); Anorg. Ferm. S. 33.

Digitized by Google

Hg	Reduktion von Hg_2O bezw. HgO, das in Wasser suspendiert ist, mit Hydrazinhydrat.	Sehr unbeständig.	Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**, 353 (1902).
Hg	Bei der Elektrolyse einer sehr verdünnten, möglichst säurefreien Merkuronitratlösung mit einer Spannung von 220 Volt und Platinelektroden wird das frisch abgeschiedene Hg zerstäubt.	Gelb bis dunkelbraun; ziemlich unbeständig.	Billiter, Berl. Ber. **35**, 1929 (1902).
Hg	Zerstäuben von amalgamierten Elektroden im Gleichstromlichtbogen.		Billiter, Berl. Ber. **35**, 1931 (1902).
Pb	Zerstäuben einer elektrolytisch mit Pb überzogenen Elektrode im Gleichstromlichtbogen.		Billiter, Berl. Ber. **35**, 1933 (1902).
(Pb)	Zerstäuben von Bleidrähten im Gleichstromlichtbogen.	Wahrscheinlich Oxyd.	Burton, Phil. Mag. (6) **11**, 427 (1906).
Ti	Anätzen und Suspendieren durch Behandeln mit verschiedenen Säuren, Basen und Salzen.		Kužel, Österr. Patentanm. A. 2573/06 Kl. 12b. 26. Apr. 1906.
Zr	Behandeln des bei der Reduktion von ZrO_2 mit Mg erhaltenen Produkts mit HCl und Waschen mit Wasser.	Tiefblau; sauerstoffhaltig.	Wedekind, Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 630 (1903).
Zr	Behandeln des bei der Reduktion von Zirkonkaliumfluorid mit K erhaltenen Produkts m. HCl u. Waschen m. Wasser.	Grauschwarz; sauerstoffhaltig. Positives Sol.	Wedekind, Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. **2**, 289 (1907—1908).
Zr	Anätzen und Suspendieren durch Behandeln mit verschiedenen Säuren, Basen und Salzen.		Kužel, loc. cit. unter Ti.
Th	Anätzen und Suspendieren durch Behandeln mit verschiedenen Säuren, Basen und Salzen.		Kužel, loc. cit. unter Ti.

Digitized by Google

Tabelle I (Fortsetzung).

Suspensionskolloide mit Wasser als Dispersionsmittel.

a) Elemente.

Disperse Phase	Herstellungsmethode	Eigenschaften	Literaturnachweis
(Bi)	Zerstäuben von Bi-drähten im Gleichstromlichtbogen.	Wahrscheinlich Oxyd.	Burton, Phil. Mag. (6) **11**, 427 (1906).
V [1])	Anätzen und Suspendieren durch Behandeln mit verschiedenen Säuren, Basen und Salzen.		Kužel, loc. cit. S. 541.
Nb	Wie Vd.		
Ta	„ „		
Cr	„ „		
Mo	„ „		
W	„ „		
U	„ „		
Mn	„ „		
(Fe)	Zerstäuben im Gleichstromlichtbogen mit Elektroden, die elektrolytisch mit Fe überzogen sind.	Sehr unbeständig.	Billiter, Berl. Ber. **35**, 1933 (1902).
(Fe)	Zerstäuben von Eisendrähten im Gleichstromlichtbogen.	Wahrscheinlich Oxyd.	Burton, Phil. Mag. (6) **11**, 427 (1906).
(Ni)	Zerstäuben von vernickelten Elektroden im Gleichstromlichtbogen.		Billiter, Berl. Ber. **35**, 1933 (1906).
Pd	Reduktion einer alkalischen Pd-chloridlösung mit Formaldehyd; Dialyse.		Lottermoser, Anorg. Kolloide S. 34.

Digitized by Google

Pd	Zerstäuben von Pd-drähten im Gleichstromlichtbogen in schwach alkalischem Wasser.	Braun.	Bredig, Anorg. Ferm. S. 31.
(Os)	Anätzen und Suspendieren durch Behandeln mit verschiedenen Säuren, Basen und Salzen.		Kužel, loc. cit. S. 541.
Ir	Zerstäuben von Ir-drähten im Gleichstromlichtbogen in schwach alkalischem Wasser.	Rehbraun; unbeständig.	Bredig, Anorg. Ferm. S. 31.
Ir	Anätzen und Suspendieren durch Behandeln mit verschiedenen Säuren, Basen und Salzen.		Kužel, loc. cit. S. 541.
Pt	Reduktion einer alkalischen Platinchloridlösung mit Formaldehyd; Dialyse.	Braun.	Lottermoser, Anorg. Kolloide S. 33.
Pt	Reduktion einer Platinchloridlösung mit Hydrazinhydrat.	Braun bis schwarz.	Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**, 352 (1902).
Pt	Reduktion von Platinchlorid in schwach alkalischer Lösung mit Brenzkatechin.	Dunkelbraungelb.	Henrich, Berl. Ber. **36**, 614 (1903).
Pt	Reduktion in schwach alkalischer Lösung mit Brenzkatechin, Resorzin und Hydrochinon.	Braun.	Garbowski, Berl. Ber. **36**, 1218 (1903).
Pt	Zerstäuben von Pt-drähten im Gleichstromlichtbogen.	Schwarzbraun.	Bredig, Anorg. Ferm. S. 30.
Pt	Anätzen und Suspendieren durch Behandeln mit verschiedenen Säuren, Basen und Salzen.		Kužel, loc. cit. S. 541.

[1]) Bei diesen, wie bei den nachfolgenden Metallen hat man es wahrscheinlich mit einem Sol ihres Oxyds zu tun.

Digitized by Google

Tabelle I (Fortsetzung).

Suspensionskolloide mit Wasser als Dispersionsmittel.

a) Elemente.

Disperse Phase	Herstellungsmethode	Eigenschaften	Literaturnachweis
B	Anätzen und Suspendieren durch Behandeln mit verschiedenen Säuren, Basen und Salzen.		Kužel, loc. cit. S. 541.
Si	Wie B.		„ „ „ „ 541.
As	Reduktion einer alkoholischen $AsCl_3$-lösung mit einer alkoholischen Lösung von unterphosphoriger Säure in der Kälte; das Produkt löst sich in verdünntem Alkali.	Rotbraun; enthält immer viel von einer Phosphorverbindung.	Auger, C. R. **145**, 718 (1907).
S	Reduktion von SO_2-lösung mit H_2S; das mit NaCl gefällte Produkt wird in Wasser aufgenommen.		Valeton, Chem. Weekblad **4**, 553 (1907).
S	Elektrolyse mit einer teilweise mit S überzogenen Platinkathode bei 220 Volt in reinem Wasser.	Milchig weiß; enthält H_2S.	A. Müller u. Nowakowski, Berl. Ber. **38**, 3781 (1905).
Se	Reduktion einer Lösung von SeO_2 mit SO_2.	Rot.	Schulze, Journ. f. prakt. Chem. **32**, 390 (1885).
Se	Reduktion einer Lösung von SeO_2 mit Hydrazinhydrat.	Rot; sehr beständig.	Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**, 106 (1902).
Se	Elektrolyse bei 220 Volt in reinem Wasser mit einer teilweise mit Se überzogenen Platinkathode.	Gelbrot.	A. Müller u. Nowakowski, Berl. Ber. **38**, 3779 (1905).

Digitized by Google

Te	Reduktion einer salzsauren TeO_2 bezw. besser einer TeO_2-lösung mit Hydrazinhydrat, Phenylhydrazinchlorhydrat, Hydroxylaminchlorhydrat.	Je nach den Versuchsbedingungen braun bezw. braunviolett, oder stahlblau bezw. blaugrau.	Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**, 51 u. 91 (1902); **42**, 177 (1904).
Te	Elektrolyse von Tellursäurelösungen bei Gegenwart von CNK, bezw. Ammonoxalat.	Braunviolett oder stahlblau.	Gutbier u. Resenscheck, Zeitschrift f. anorg. Chem. **40**, 264 (1904).
Te	Elektrolyse mit einer Tellurkathode (und Pt-anode) in reinem Wasser bei 220 Volt.	Braun.	E. Müller u. Lucas, Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 521 (1905).

b) Hydroxyde. (Viele vielleicht mehr Emulsionskolloide.)

$Cu(OH)_2$	Eine Kupfersuccinimidlösung hydrolysiert beim Stehen; man kann das Succinimid durch Dialyse entfernen.	Braun; Succinimid scheint die Beständigkeit zu erhöhen.	Ley, Berl. Ber. **38**, 2199 (1905).
$Al(OH)_3$	Kochen einer Al-acetatlösung.	Farblos.	Crum, Pogg. Ann. **89**, 156 (1854).
$Al(OH)_3$	Dialyse einer $Al(OH)_3$ haltigen $AlCl_3$-lösung.	Farblos.	Graham, Lieb. Ann. **121**, 41 (1862).
$Al(OH)_3$	Dialyse einer $Al(NO_3)$-lösung.		Biltz, Berl. Ber. **35**, 4434 (1902).
$Al(OH)_3$	Elektrolyse einer verdünnten $AlCl_3$-lösung mit Amalgamkathode und rotierender Silberanode bei 8 Volt Spannung.		Mc Cutcheon u. Smith, Journ. Americ. chem. Soc. **29**, 1460 (1907).
$Y(OH)_3$	Elektrolyse einer verdünnten YCl_3-lösung mit Amalgamkathode und rotierender Silberanode bei 8 Volt Spannung.		Mc Cutcheon u. Smith, Journ. Americ. chem. Soc. **29**, 1460 (1907).
$La(OH)_3$	Wie $Y(OH)_3$.		
$Ne(OH)_3$	Wie $Y(OH)_3$.		
$Pr(OH)_3$	Wie $Y(OH)_3$.		

Digitized by Google

Tabelle I (Fortsetzung).

Suspensionskolloide mit Wasser als Dispersionsmittel.

b) Hydroxyde.

Disperse Phase	Herstellungsmethode	Eigenschaften	Literaturnachweis
PbO_2	Dialyse einer Lösung von PbO_3K_2.	Braun.	Bellucci u. Parravano, Atti R. Accad. d. Linc. (5) **15**, II, 542 u. 631 (1907).
$Zr(OH)_4$	Hydrolyse einer Zr-nitratlösung.	Im durchfallenden Licht farblos, im auffallenden trübe.	Biltz, Berl. Ber. **35**, 4436 (1902).
$Zr(OH)_4$	Hydrolyse einer Zr-acetatlösung.	Im durchfallenden und auffallenden Licht klar.	Rosenheim und Hertzmann, Berl. Ber. **40**, 814 (1907).
$Zr(OH)_4$	Ausfällen einer Zr-nitratlösung mit NH_3, Auswaschen; erneute Suspension mit einer Zr-nitratlösung.	Opalisierend.	A. Müller, Zeitschr. f. anorg. Chem. **52**, 316 (1907).
$Zr(OH)_4$	Ausfällen einer Zr-nitratlösung mit NH_3, sehr intensives Auswaschen des Niederschlags; das Hydroxyd suspendiert sich schließlich im Waschwasser.	Milchig; sehr beständig.	Szilard, Journ. d. chim. phys. **5**, 490 (1907).
$Ce(OH)_3$	Wie $Y(OH)_3$.		Siehe S. 545.
$Ce(OH)_4$	Dialyse von Ceriammoniumnitrat.	Hellgelb, klar.	Biltz, Berl. Ber. **35**, 4435 (1902).
$Th(OH)_4$	Dialyse von $Th(NO_3)_4$-lösung.	Farblos, klar.	Biltz, Berl. Ber. **35**, 4436 (1902).
$Th(OH)_4$	Anätzen von ThO_2 mit HCl und Suspension in Wasser.		Cleve, Bull. soc. chim. (2) **21**, 116 (1874).

Digitized by Google

$Th(OH)_4$	Ausfällen des $Th(OH)_4$ aus einer Nitratlösung mit Alkali; Auswaschen und Suspension mit einer $Th(NO_3)_4$-lösung.	Schwach opalisierend.	A. Müller, Berl. Ber. **39**, 2858 (1906).
$Th(OH)_4$	Ausfällen des $Th(OH)_4$ aus einer Nitratlösung mit NH_3; sehr sorgfältiges Auswaschen mit Wasser; der Niederschlag wird schließlich im Waschwasser suspendiert.	Milchig, sehr beständig.	Szilard, Journ. d. chim. phys. **5**, 489 (1907).
$Bi(OH)_3$	Dialyse einer salpetersauren $Bi(NO_3)_3$-lösung.	Im durchfallenden Lichte klar, im auffallenden schwach opalisierend.	Biltz, Berl. Ber. **35**, 4434 (1902).
V_2O_5	Man verreibt Ammonvanadat mit Salzsäure und suspendiert im Wasser.	Rotgelb, klar.	Biltz, Berl. Ber. **37**, 1098 (1904).
$Cr(OH)_3$	Kochen einer Cr-acetatlösung und Dialyse.	Violett.	Reinitzer, Wien. Monatsh. **3**, 255 (1882).
$Cr(OH)_3$	Dialyse einer $Cr(OH)_3$ haltigen $CrCl_3$-lösung.	Dunkelgrün.	Graham, Lieb.Ann. **121**, 53 (1862).
$Cr(OH)_3$	Dialyse einer Cr-nitratlösung.	Dunkelgrün, klar.	Biltz, Berl. Ber. **35**, 4433 (1902).
MoO_2	Beim Auswaschen des mit NH_3 aus einer Tetrachloridlösung gefällten Oxyds wird dies letztere suspendiert.	Klar.	Muthmann, Berl. Ber. **26**, 989 (1887).
Mo_3O_8 (Molybdänblau)	Die Molybdänsäure wird mit H_2SO_4 aus einer Ammonmolybdatlösung freigemacht; man leitet in die siedende Flüssigkeit H_2S und dialysiert.	Tiefblau.	Biltz Berl. Ber. **37**, 1097 (1904).

Digitized by Google

Tabelle I (Fortsetzung).

Suspensionskolloide mit Wasser als Dispersionsmittel.

b) Hydroxyde.

Disperse Phase	Herstellungsmethode	Eigenschaften	Literaturnachweis
$UO_2(OH)_2$	Man suspendiert das auf photochemischem Wege bereitete $UO_2(OH)_2$ in einer Uranylnitratlösung.	Orangegelb, sehr beständig.	Szilard, Journ. d. chim. phys. **5**, 493 (1907).
MnO_2	Oxydation von $Mn(OH)_2$ mit unterchloriger Säure und Auswaschen des Reaktionsprodukts, das sich im Waschwasser suspendiert.	Tiefbraun.	Spring, Berl. Ber. **16**, 1143 (1883).
$Fe(OH)_3$	Man kocht eine Ferriacetatlösung, fällt mit HCl und löst den Niederschlag in Wasser.	Ziegelrot, opalisierend.	Péan de Saint-Gilles, Journ. f. prakt. Chem. **66**, 137 (1855).
$Fe(OH)_3$	Man löst $Fe(OH)_3$ in $FeCl_3$-lösung und dialysiert.	Rotbraun, klar.	Graham, Lieb. Ann. **121**, 45 (1862).
$Fe(OH)_3$	Dialyse einer Ferriacetatlösung.	Rotbraun, klar.	Graham, Lieb. Ann. **121**, 46 (1862).
$Fe(OH)_3$	Dialyse einer Ferrinitratlösung.	Rotbraun, klar.	Biltz, Berl. Ber. **35**, 4433 (1902).
$Fe(OH)_3$	Wie $Y(OH)_3$.		Siehe S. 545.
$Ni(OH)_2$	Hydrolyse des Nickelsuccinimids.	Grünlich.	Ley u. Werner, Berl. Ber. **39**, 2179 (1906).

Es sei hier noch auf die Hydroxydsole von Szilard [Journ. de chim. phys. **5**, 636 (1907)] hingewiesen, bei denen das Hydroxyd eines Metalls durch das Salz eines andern Metalls suspendiert wird, z. B. $Zr(OH)_4$, $Th(OH)_4$ durch Uranylnitrat suspendiert, $UO_2(OH)_2$ durch $Th(NO_3)_4$ u. a. m.

Digitized by Google

c) Sulfide.

CuS	Aus einer NH_3-haltigen $CuSO_4$-lösung wird CuS durch H_2S gefällt und mit H_2S-wasser gewaschen, in welchem das CuS suspendiert wird.	Braun.	Spring, Berl. Ber. **16**, 1142 (1883).
AgS	Wechselwirkung von $AgNO_3$ und H_2S in verdünnter Lösung; Dialyse.	Rotbraun.	Winssinger, Bull. d. la soc. chim. **49**, 452 (1888).
Au_2S	Man löst Aurocyanid in CNK-lösung, leitet H_2S ein und dialysiert.	Braun.	Schneider, Berl. Ber. **24**, 2241 (1891).
Au_2S_3	Man löst Au_2S_3 in CNK- bezw. Kaliumpolysulfidlösung, und dialysiert.	Tiefbraun, klar.	Schneider, Berl. Ber. **24**, 2243 (1891).
ZnS	Man leitet H_2S in Wasser, in dem frischgefälltes $Zn(OH)_2$ aufgeschwemmt ist, oder wäscht einen ZnS-Niederschlag mit Wasser aus.	Farblos, opalisierend.	Winssinger, loc. cit. unter AgS.
CdS	Frischgefälltes CdS wird in Wasser aufgeschlemmt und H_2S eingeleitet.	Gelb.	Prost, Bull. de l'Acad. des scienc. d. Bruxelles (3) **14**, 312 (1887).
HgS	Auswaschen von frischgefälltem HgS mit Wasser.	Schwarz.	Winssinger, loc. cit. unter AgS.
In_2S_3	Einleiten von H_2S in Wasser, in dem $In(OH)_3$ aufgeschwemmt ist.	Goldgelb.	Winssinger, loc. cit. unter AgS.
Tl_2S_3	Man fällt eine verdünnte Thalliumsalzlösung mit H_2S und dialysiert.	Braun.	Winssinger, loc. cit. unter AgS.
ZnS_2	Man leitet in ein Zinnsäuresol H_2S und erhitzt.	Gelb.	Schneider, Zeitschr. f. anorg. Chem. **5**, 93 (1894).

Digitized by Google

Tabelle I (Fortsetzung).

Suspensionskolloide mit Wasser als Dispersionsmittel.

c) Sulfide.

Disperse Phase	Herstellungsmethode	Eigenschaften	Literaturnachweis
PbS	Man fällt eine verdünnte Bleinitratlösung mit H_2S und dialysiert.	Braun.	Winssinger, loc. cit. S. 549.
As_2S_3	Man leitet H_2S in eine Lösung von As_2O_3 und entfernt den H_2S durch Einleiten eines indifferenten Gases.	Rotgelb.	Schulze, Journ. f. prakt. Chem. **25**, 431 (1882), ferner a. Linder u. Picton, Journ. chem. Soc. **67**, 63 (1895).
Sb_2S_3	Wie As_2S_3.	Rot.	Schulze, Journ. f. prakt. Chem. **27**, 320 (1883).
Bi_2S_3	Wechselwirkung einer verdünnten Wismutsalzlösung mit H_2S; Dialyse.	Braun.	Winssinger, loc. cit. S. 549.
MoS_3	Man läßt H_2S auf eine schwefelammonhaltige verdünnte Alkalimolybdatlösung einwirken.	Braun.	Winssinger, loc. cit. S. 549.
WS_3	Wie MoS_3.	Braun.	Winssinger, loc. cit. S. 549.
FeS	Man läßt FeS auf eine verdünnte Ferrosalzlösung wirken und dialysiert.	Grünlich braun, unbeständig.	Winssinger, loc. cit. S. 549.
FeS	Man kocht frischgefälltes FeS mit CNK und schwemmt das ungelöst bleibende FeS in Wasser auf.	Grünlich braun.	Wright, Journ. chem. Soc. **43**, 163 (1883).
CoS	Man läßt H_2S auf eine verdünnte Cosalzlösung wirken und dialysiert.	Grünlich braun, unbeständig.	Winssinger, loc. cit. S. 549.
NiS	Wie CoS.	Grünlich braun, unbeständig.	Winssinger, loc. cit. S. 549.

Digitized by Google

PdS	Man läßt H_2S auf eine verdünnte $PdCl_2$-lösung wirken und dialysiert.	Braun.	Winssinger, loc. cit. S. 549.
PtS_2	Man läßt H_2S auf eine verdünnte $PtCl_4$-lösung einwirken und dialysiert.	Braun.	Winssinger, loc. cit. S. 549.
Selensulfid (?)	Man leitet H_2S in eine neutrale Lösung von SeO_2.	Gelb, grün fluoreszierend; unbeständig.	Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**, 294 (1902).
Tellursulfide (?)	Man leitet H_2S in eine Lösung des vierwertigen Te.	Farblos, trübe; haltbar.	Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**, 292 (1902).
	Man leitet H_2S in eine Lösung der Tellursäure.	Braunschwarz.	Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**, 293 (1902).

d) Andere Salze.

$AgCl$	Man läßt eine verdünnte Cl'-ion-lösung auf eine verdünnte $AgNO_3$-lösung einwirken; Cl'- oder Ag'-ion müssen im Überschuß vorhanden sein.	Weiß, milchig. Beständigkeit größer, wenn das Ag'-ion im Überschuß ist.	Lottermoser, Journ. f. prakt. Chem. **72**, 39 (1905).
$AgBr$	Wie $AgCl$.	Mehr gelblich, milchig.	
AgJ	Wie $AgCl$.	Gelblich weiß, milchig.	
AgJ	Man läßt eine alkoholische Jodlösung auf ein Silbersol einwirken; der Endpunkt der Reaktion läßt sich an einem Farbenumschlag erkennen.		Lottermoser u. v. Meyer, Journ. f. prakt. Chem. **56**, 247 (1897).

Digitized by Google

Tabelle I (Fortsetzung).

Suspensionskolloide mit Wasser als Dispersionsmittel.

d) Andere Salze.

Disperse Phase	Herstellungsmethode	Eigenschaften	Literaturnachweis
$AgCN$	Wie $AgCl$.		
$AgCNS$	Wie $AgCl$.		
Ag_3PO_4	Wie $AgCl$.		
Ag_3AsO_4	Wie $AgCl$.		
$Ag_4Fe(CN)_6$	Wie $AgCl$.		
$Ag_3Fe(CN)_6$	Wie $AgCl$.		
$Cu_4Fe(CN)_6$	Man läßt eine verdünnte $Fe(CN)_6$-lösung auf eine verdünnte $CuSO_4$-lösung einwirken und dialysiert.	Rot.	Graham, Lieb. Ann. **121**, 48 (1862).
$Fe_4(Fe(CN)_6)_3$	Man löst Berliner Blau in Oxalsäure bezw. einem oxalsaurem Salze und dialysiert.	Blau.	Graham, Lieb. Ann. **121**, 50 (1862).
$Fe_3(Fe(CN)_6)_2$	Man löst das Ferricyaneisen in Oxalsäure und dialysiert.	Blau.	Graham, Lieb. Ann. **121**, 50 (1862).

Digitized by Google

Tabelle II.

Suspensionskolloid mit nichtwässerigem Dispersionsmittel.

Disperse Phase	Dispersionsmittel	Herstellungsmethode	Eigenschaften	Literaturnachweis
Li	Äthyläther	Zerstäuben durch oszillatorische Bogenströme bei tiefer Temperatur in einer H_2-atmosphäre.	Braun.	Svedberg, Berl. Ber. **39**, 1709 (1906).
Na	„	Wie Li.	Purpurviolett bis blau.	Svedberg, loc. cit. unter Li.
Na	Pentan	„ „	Rötlich purpurfarben.	Svedberg, Nov. act. reg. soc. scient. Upsal. (4) **2**, 76 (1907).
Na	Methan	Wie Li, aber bei der Temperatur der flüssigen Luft.	Rötlich.	Svedberg, Nov. act. reg. soc. scient. Upsal. (4) **2**, 77 (1907).
K	Äthyläther	Wie Li.	Blau bis blaugrün.	Svedberg, Berl. Ber. **39**, 1709 (1906).
K	Pentan	„ „	Blau.	Svedberg, loc. cit. unter Na in Pentan.
K	Methan	„ „	Bläulich.	Svedberg, loc. cit. unter Na in Methan.
Rb	Äthyläther	„ „	Grünlichblau b. grünlich	Svedberg, loc. cit. unter Na in Äthyläther.
Cs	„	„ „	Blaugrün.	Svedberg, loc. cit. unter Na in Äthyläther.
Cu	„	Zerstäuben durch oszillatorische Bogenströme.	Schwarz, Stich ins Grüne	Svedberg, Berl. Ber. **38**, 3620 (1905).
Ag	Äthylalkohol	Dialyse eines wässrigen Sols nach Carey Lea gegen Äthylalkohol.	Grün.	Schneider, Berl. Ber. **25**, 1166 (1895).

Digitized by Google

Tabelle II (Fortsetzung).

Suspensionskolloid mit nichtwässerigem Dispersionsmittel.

Disperse Phase	Dispersionsmittel	Herstellungsmethode	Eigenschaften	Literaturnachweis
Ag	Äthylalkohol	Ausfällen eines Carey Leaschen Sols mit Äthylalkohol, Auswaschen des Niederschlags und erneutes Suspendieren in Alkohol.		Schneider, Berl. Ber. **25**, 1167 (1895).
Ag	„	Elektrolyse mit Ag-elektrode in Äthylalkohol bei 110 Volt.	Schwarz.	Blake, Americ. Journ. of Scienc. **16**, 431 (1903).
Ag	„	Gleichstromlichtbogen, der zwischen suspendierten Blattsilberflittern übergeht.	Olivgrün.	Svedberg, loc. cit. bei Cu.
Au	„	Wie Ag.	Blauviolett.	Svedberg, loc. cit. bei Cu.
Ca	Isobutylalkohol	Wie Li.	Schwarzbraun.	Svedberg, Berl. Ber. **39**, 1711 (1906).
Sr	„	„ „	„	Svedberg, loc. cit. bei Ca.
Ba	„	„ „	Rotbraun.	Svedberg, loc. cit. bei Ca.
Zn	„	Zerstäuben durch oszillatorische Bogenströme bei tiefer Temperatur.	Braunrot.	Svedberg, Berl. Ber. **39**, 1712 (1906).
Cd	„	Wie Zn.	Braun.	Svedberg, loc. cit. bei Zn.
Hg	„	„ „	Rotbraun.	„ „ „ „ „
Al	„	„ „	Schwarz.	„ „ „ „ „
La	„	„ „	Schwarz, Stich ins Violette.	„ „ „ „ „
		„ „		„ „ „ „ „
Tl	Äthyläther	„ „	Braun.	„ „ „ „ „
Sn	Isobutylalkohol	„ „	Braunrot.	„ „ „ „ „
Pb	„	„ „	Braun.	„ „ „ „ „

Digitized by Google

Ce	„	„ „	Schwarz, Stich ins Violette.	„ „ „ „ „
As	„	„ „	Rotbraun.	„ „ „ „ „
Sb	„	„ „	Braunrot.	„ „ „ „ „
Bi	„	„ „	Braun.	„ „ „ „ „
V	„	„ „	Braunschwarz.	„ „ „ „ „
Ta	„	„ „	„	„ „ „ „ „
Cr	„	„ „	„	„ „ „ „ „
Mo	„	„ „	„	„ „ „ „ „
W	„	„ „	„	„ „ „ „ „
U	„	„ „	„	„ „ „ „ „
Mn	„	„ „	„	„ „ „ „ „
Fe	„	„ „	„	„ „ „ „ „
Co	„	„ „	„	„ „ „ „ „
Ni	„	„ „	„	„ „ „ „ „
Pd	„	„ „	„	„ „ „ „ „
Ir	„	„ „	„	„ „ „ „ „
Pt	„	„ „	„	„ „ „ „ „
C	„	„ „	Gelblichbraun.	Svedberg, Berl. Ber. **39**, 1713 (1906).
Si	„	„ „	Braungelb.	Svedberg, loc. cit. bei C.
Se	„	„ „	Zinnoberrot.	„ „ „ „ „
Te	„	„ „	Braun.	„ „ „ „ „
Au_2S_3	Äthylalkohol	Das mit Alkohol versetzte wässrige Sol des Au_2S_3 wird gegen Alkohol dialysiert.	Tiefbraun, klar.	Schneider, Berl. Ber. **25**, 1164 (1895).

Digitized by Google

Tabelle III.

Einige Emulsionskolloide.

Disperse Phase	Dispersionsmittel	Herstellungsmethode	Eigenschaften	Literaturnachweis
Kieselsäure	Wasser	Man vermengt eine Wasserglaslösung mit Salzsäure und dialysiert.	Klar und farblos	Graham, Lieb. Ann. **121**, 36 (1862).
„	„	Verseifung des Kieselsäuremethylesters mit Wasser.		Grimaux, C. R. **98**, 1434 (1884).
„	„	Kieselsäure wird unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln aus einer Wasserglaslösung ausgefällt, ausgewaschen und durch Kochen in Wasser suspendiert.		Kühn, Journ. f. prakt. Chem. **59**, 1 (1853).
„	Alkohol	Dialyse eines mit Alkohol vermengten Kieselsäuresols gegen Alkohol.	Farblos	Graham, Lieb. Ann. **135**, 70 (1865).
„	„	Man vermengt ein Kieselsäuresol mit Alkohol und entfernt das Wasser, indem man das Sol mit einem geeigneten Entwässerungsmittel unter eine Glocke stellt.		Graham, Lieb. Ann. **135**, 70 (1865).
„	Glyzerin	Man löst das Hydrogel der Kieselsäure in Glyzerin.		Graham, Lieb. Ann. **135**, 73 (1865).
Zinnsäure	Wasser	Dialyse eines Gemisches von Zinnchlorid und Alkali.		Graham, Lieb. Ann. **135**, 77 (1865).
„	„	Dialyse eines Gemisches von zinnsaurem Natron mit Salzsäure.		Graham, Lieb. Ann. **135**, 77 (1865).

Digitized by Google

Zinnsäure	Wasser	Man gießt eine $SnCl_4$-lösung in Ammoniak, löst den Niederschlag, den man erhält, durch Zusatz von Wasser und dialysiert.	Farblos, klar.	Schneider, Zeitschr. f. anorg. Chem. **5**, 83 (1893).
Zinnsesquioxyd (?)	„	Man vermengt ein Zinnsäuresol mit Zinnchlorür und dialysiert bei Luftabschluß.	Gelblich.	Schneider, Zeitschr. f. anorg. Chem. **5**, 83 (1893).
Titansäure	„	Gallertige Titansäure wird in HCl gelöst und dialysiert.		Graham, Lieb. Ann. **185**, 77 (1865).
Künstliche organische Kolloide	„	Man läßt PCl_5 auf Amidobenzoesäure einwirken und löst das Reaktionsprodukt in ammoniakalischem Wasser.	Verhält sich bezüglich der Einwirkung der Salze und der Temperatur einem Eiweißsol nicht unähnlich.	Grimaux, C. R. **98**, 231 (1884).
„ „ „	„	Beim Erhitzen von Harnstoff mit Brenztraubensäure auf 150° erhält man ein weißes Pulver, das sich in alkalischem Wasser kolloid löst.	Verhält sich gleichfalls einem Eiweißsol nicht unähnlich.	Grimaux, C. R. **98**, 1434 (1884).
„ „ „	„	Asparaginsäureanhydrid wird mit Harnstoff auf 125° (oder in NH_3 etwa auf 150°) erhitzt; das Reaktionsprodukt in Wasser gelöst.	Wie in den beiden vorangehenden Fällen.	Grimaux, C. R. **98**, 1434 (1884).

Digitized by Google

Tabelle IV.

Mit Schutzkolloiden hergestellte Sole.

Schutzkolloid	Disperse Phase	Herstellungsmethode	Eigenschaften	Literaturnachweis
Wasserglas	Ag	Reduktion einer $AgNO_3$-lösung mit Formaldehyd bei Gegenwart von Wasserglas.	Dunkelgrün.	Küspert, Berl. Ber. **35**, 2815 (1902).
„	Au	Reduktion einer $AuCl_3$-lösung mit Formaldehyd bei Gegenwart von Wasserglas.	Rot bis blau.	Küspert, Berl. Ber. **35**, 4071 (1902).
Zinnsäure	Cu	Reduktion von Cu-zitrat in alkalischer Lösung mit alkalischer $SnCl_2$-lösung. Die ausgefällten Flocken suspendieren sich in Wasser.	Rötlich braun.	Lottermoser, Anorg. Kolloid. S. 62.
„	Ag	Reduktion von Ag-zitrat in ammoniakalischer Lösung mit $SnCl_2$. Die ausgefällten Flocken werden in Wasser suspendiert.	Tiefbraun.	Lottermoser, Anorg. Kolloid. S. 53.
„	Au	Reduktion einer $AuCl_3$-lösung mit $SnCl_2$; das abgeschiedene Reaktionsprodukt wird in Wasser suspendiert.	Rot.	u. a. Zsigmondy, Lieb. Ann. **301**, 361 (1898).
„	Hg	Reduktion einer Merkuronitratlösung mit einer Stannonitratlösung. Das ausgesalzene Reaktionsprodukt wird in Wasser suspendiert.	Braun.	Lottermoser, Journ. f. prakt. Chem. **57**, 484 (1898).
„	Bi	Reduktion einer ammoniakalischen Bizitratlösung mit $SnCl_2$. Das abgeschiedene Reaktionsprodukt wird in Wasser suspendiert.	Tiefbraun.	Lottermoser, Journ. f. prakt. Chem. **59**, 489 (1899).

Digitized by Google

Stärke	Ag	Reduktion einer $AgNO_3$-lösung durch Erhitzen mit einer alkalischen Stärkelösung.	Braun.	Lottermoser, Journ. f. prakt. Chem. **71**, 300 (1905).
Gummi[1])	Cu	Reduktion einer ammoniakalischen $CuSO_4$-lösung mit Hydrazinhydrat bei Gegenwart von Gummi.	Blau.	Gutbier u. Hofmeier, Zeitschr. f. anorg. Chem. **44**, 227 (1905).
„	Ru	Reduktion einer verd. Lösung von Kaliumruthenat mit Hydrazinhydrat bei Gegenwart von Gummi.	Graubraun; enthält immer Ru-hydroxyd.	Gutbier u. Hofmeier, Journ. f. prakt. Chem. **71**, 454 (1905).
„	Rh	Reduktion einer Rh-chloridlösung mit Hydrazinhydrat bei Gegenwart von Gummi.	Tiefbraun.	Gutbier u. Hofmeier, Journ. f. prakt. Chem. **71**, 455 (1905).
„	Pd	Wie Rh.	Tiefbraun.	Gutbier u. Hofmeier, Journ. f. prakt. Chem. **71**, 361 (1905).
„	Os	Wie Ru.	Tiefbraun; enthält immer Os-hydroxyd.	Gutbier u. Hofmeier, Journ. f. prakt. Chem. **71**, 457 (1905).
„	Ir	Reduktion einer Lösung des Ir-ammoniumchlorids mit Hydrazinhydrat bei Gegenwart von Gummi.	Tiefbraun.	Gutbier u. Hofmeier, Journ. f. prakt. Chem. **71**, 364 (1905).
„	Pt	Wie Rh.	Dunkelbraun.	Gutbier u. Hofmeier, Journ. f. prakt. Chem. **71**, 359 (1905).
Lysalbin- bezw. protalbinsaures Natrium.	CuO	Man fällt eine Na-salzlösung der genannten Säuren mit Kupfersulfat und löst das Gefällte in NaOH; dialysiert.	Braun.	Paal u. Leuze, Berl. Ber. **39**, 1545 (1906).

[1]) Stellt man eine kolloide Bi-lösung her, indem man in eine heiße Gummilösung, die unterphosphorige Säure enthält, $BiCl_3$-Lösung gibt, so erhält man in der Hitze ein braunes Sol, das beim Erkalten völlig farblos wird, um beim Erwärmen wieder braun zu werden [Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chem. **44**, 226 (1905)].

Digitized by Google

Tabelle IV (Fortsetzung).

Mit Schutzkolloiden hergestellte Sole.

Schutzkolloid	Disperse Phase	Herstellungsmethode	Eigenschaften	Literaturnachweis
Lysalbin- bezw. protalbinsaures Natrium.	Cu	Reduktion des CuO-sols mit Hydrazinhydrat.	Blau, wenn man von einem konzentrierten Sol ausgeht; rot, wenn von einem verdünnten, vor allem bei Gegenwart von NH_3.	Paal u. Leuze, Berl. Ber. **39**, 1550 (1906).
„ „ „	Ag_2O	Wie CuO.	Schwarz.	Paal, Berl. Ber. **35**, 2206 (1902).
„ „ „	Ag [1])	Reduktion des Ag_2O-sols durch Erwärmen in alkalischer Lösung.	Gelbbraun.	Paal, Berl. Ber. **35**, 2224 (1902).
„ „ „	Au	Man erwärmt eine mit $AuCl_3$ versetzte Lösung des Na-salzes der Säuren bei Gegenwart von NaOH.	Tiefrot.	Paal, Berl. Ber. **35**, 2236 (1902).
„ „ „	HgO	Wie CuO.	Gelb.	Paal, Berl. Ber. **35**, 2219 (1902).
„ „ „	Pd	Man versetzt eine alkalische Lösung der Salze der beiden Säuren mit Pd-chlorid, reduziert mit Hydrazinhydrat und dialysiert.	Grünschwarz.	Paal u. Amberger, Berl. Ber. **37**, 132 (1904).
„ „ „	Palladium-wasserstoff	Man erhitzt das eingetrocknete Sol des Pd im Wasserstoffstrom.		Paal u. Amberger, **38**, 1398 (1905).
„ „ „	Os	Reduktion einer Lösung der Salze der genannten Säuren und Kaliumosmiat durch Hydrazinhydrat. Das eingetrocknete Sol wird im Wasserstoffstrom bis zum Metall reduziert.	Schwarzbraun.	Paal u. Amberger, Berl. Ber. **40**, 1392 (1907).
„ „ „	Ir	Wie Pd, nur daß mit Na-amalgam oder Wasserstoff, statt mit Hydrazinhydrat reduziert wird.	Schwarz.	Paal u. Amberger, Berl. Ber. **37**, 137 (1904).

[1]) Ferner eine Reihe Sole von Silbersalzen: Paal u. Voß [Berl. Ber. **37**, 3862 (1904)].

Digitized by Google

Lysalbin- bezw. protalbinsaures Natrium.	Pt	Wie Pd.	Schwarz.	Paal u. Amberger, Berl. Ber. **37**, 125 (1904).
„ „ „	Se	Eine Lösung der Salze und von SeO_2 wird mit Hydrazinhydrat versetzt und angesäuert.	Blutrot.	Paal u. Koch, Berl. Ber. **38**, 526 (1905).
„ „ „	Te	Wie Se, nur daß man in alkalischer Lösung reduzieren kann.	Je nach den Reduktionsbedingungen braun oder blau.	Paal u. Koch, Berl. Ber. **38**, 534 (1905).
Gelatine	Ag	Reduktion mit Akroleïn bei Gegenwart von Gelatine.	Gelb bis braun.	Castoro, Gazz. chim. ital. **37**, I, 391 (1907).
„	$Fe(OH)_3$	Man zerstäubt Fe-drähte in Gegenwart von Gelatine im Gleichstromlichtbogen in einem hohen Gefäß (bezw. bei Abwesenheit von O_2).	Grün; oxydiert sich an d. Luft zum rotgelben $Fe(OH)_3$-sol.	Schmauß, Phys. Zeitschr. **6**, 506 (1905).
„	$Fe(OH)_3$	Man zerstäubt Fe-drähte im Gleichstromlichtbogen bei Gegenwart von Gelatine in einer flachen Schale.	Rotgelb.	Schmauß, loc. cit. bei $Fe(OH)_3$.
Albumin	$Mn(OH)_2$	Man löst $MnCl_2$ bei Luftabschluß in einem Eiweißsol und fügt NaOH hinzu.	Farblos; bräunt sich leicht an der Luft.	Trillat, C. R. **138**, 274 (1901).
Albumin, Gelatine u. a.	As	Reduktion einer As_2O_3-lösung bei Gegenwart der Schutzkolloide mit Pyrogallol u. a.	Tiefbraun.	Chem. Fabrik von Heyden, Patent No. 202561 vom 19. 7. 1907 (6. 10. 1908).
„ „ „	S	Abscheidung von S bei Gegenwart von Schutzkolloiden.	Milchig, weiß.	Chem. Fabrik von Heyden, Patent No. 164664.
Unbekanntes Schutzkolloid, Abkömmling d. Äthenyltrikarbonsäureesters.	NaCl	Man läßt Chloressigester auf Na-malonsäureester in benzolischer Lösung einwirken; die Flüssigkeit ist gelb, opalisierend. Man fällt mit Petroläther. Die Fällung löst sich in Wasser wie in Benzol zu einem Sol.	Orangefarbig.	Paal, Berl. Ber. **39**, 1436 (1906); Paal u. Kühn, Berl. Ber. **39**, 2859 (1906).
„ „ „	NaBr	Ähnlich wie NaCl.	Sehr unbeständig.	Paal u. Kühn, Berl. Ber. **39**, 2863 (1906).

Digitized by Google

Tabelle V.

Die Eigenschaften wässeriger Farbstofflösungen.

a) Farbstoffe, die wahre Lösungen geben.

Farbstoff	Verhalten bei der Dialyse	Verhalten unter dem Ultramikroskop	Verhalten bezüglich der Fällbarkeit durch Salze
Pikrinsäure	Zeigt normale Gefrierpunktsänderung [Rothmund u. Drucker, Zeitschr. f. phys. Chem. **46**, 827 (1903)].	Es sind einige Teilchen zu beobachten; wahrscheinlich Verunreinigung [Michaelis, Virch. Arch. f. Anat. u. Physiol. **179**, 195 (1905)].	
Chrysoidin	Dialysiert rasch [Teague u. Buxton, Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 479 (1907)].		
Bismarckbraun	Dialysiert rasch [Teague u. Buxton, loc. cit. bei Chrysoidin].		
Alizarinrot	Dialysiert rasch [Teague u. Buxton, loc. cit. bei Chrysoidin].		
Auramin		Nicht auflösbar [Raehlmann, Pflüg. Arch. **112**, 128 (1906)].	
Pyronin		Nicht auflösbar [Michaelis, loc. cit. bei Pikrinsäure].	
Fluoreszeïn		Nicht auflösbar [Michaelis, loc. cit. bei Pikrinsäure].	
Eosin	Dialysiert rasch [Teague u. Buxton, loc. cit. bei Chrysoidin].	Nicht auflösbar [Michaelis, loc. cit. bei Pikrinsäure].	
Thionin		Nicht auflösbar [Michaelis, loc. cit. bei Pikrinsäure].	

Digitized by Google

Methylenblau	Dialysiert rasch [Krafft, Berl. Ber. **32**, 1620 (1899) u. Teague u. Buxton, loc. cit. bei Chrysoidin].	Nicht auflösbar [Michaelis, loc. cit. bei Pikrinsäure].
Safranin	Dialysiert rasch [Teague u. Buxton, loc. cit. bei Chrysoidin].	
Magdalarot		Nicht auflösbar [Michaelis, loc. cit. bei Pikrinsäure].
Patentblau	Dialysiert rasch [Höber u. Chassin, Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. **3**, 79 (1908)].	
Rhodamin	Dialysiert rasch [Freundlich u. Neumann, Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. **3**, 82 (1908)].	

b) Farbstoffe, die in Wasser merkliche Anomalien zeigen.

Methylviolntt	Dialysiert rasch durch Pergament, hat aber das doppelte Molargewicht [Krafft, Berl. Ber. **32**, 1611 (1899)].	Nicht auflösbar, doch sind Submikronen vorhanden [Michaelis, loc. cit. bei Pikrinsäure].
Fuchsin	Entspricht dem Methylviolett nach Versuchen von Krafft u. Michaelis.	
Capriblau		Größtenteils nicht auflösbar, doch sind Submikronen vorhanden [Michaelis, loc. cit. bei Pikrinsäure].
36* Nilblau	Dialysiert bei 37° langsam [Teague u. Buxton, loc. cit. bei Chrysoidin].	Nicht auflösbar.
Neutralrot	Dialysiert langsam [Teague u. Buxton, loc. cit. bei Chrysoidin].	Größtenteils nicht auflösbar, doch sind Submikronen vorhanden [Michaelis, loc. cit. bei Pikrinsäure].

Digitized by Google

Tabelle V (Fortsetzung).

Die Eigenschaften wässeriger Farbstofflösungen.

c) Farbstoffe, die kolloid gelöst sind.

Farbstoff	Verhalten bei der Dialyse	Verhalten unter dem Ultramikroskop	Verhalten bezüglich der Fällbarkeit durch Salze
Kongorot	Dialysiert nicht [Teague u. Buxton, loc. cit. bei Chrysoidin].		
Kongo-Echtblau		Völlig auflösbar [Raehlmann, loc. cit. bei Auramin].	
Kongobraun	Dialysiert nicht [Höber u. Chassin, loc. cit. bei Patentblau].		Durch Salze leicht fällbar [Höber u. Chassin, Zeitschrift f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. **3**, 78 (1908)].
Benzopurpurin	Dialysiert nicht [Krafft, loc. cit. bei Methylviolett].		
Azoblau	Dialysiert nicht [Krafft, loc. cit. bei Methylviolett, Teague u. Buxton, loc. cit. bei Chrysoidin].		Wird leicht gefällt [Höber u. Chassin, loc. cit. bei Kongobraun].
Benzazurin	Dialysiert nicht [Krafft, loc. cit. bei Methylviolett].		
Diamingrün	Dialysiert nicht [Höber u. Chassin, loc. cit. bei Patentblau].		Wird leicht gefällt [Höber u. Chassin, loc. cit. bei Kongobraun].
Diaminreinblau	Dialysiert nicht [Krafft, loc. cit. bei Methylviolett].		

Digitized by Google

Wasserlösliches Anilinblau	Dialysiert langsam bei 37° [Teague u. Buxton, loc. cit. bei Chrysoidin].	Völlig auflösbar [Michaelis, loc. cit. bei Pikrinsäure].	Mäßig leicht fällbar [Höber u. Chassin, loc. cit. bei Kongobraun].
Alkaliblau	Dialysiert nicht [Teague u. Buxton, loc. cit. bei Chrysoidin].	Völlig auflösbar [Raehlmann, loc. cit. bei Auramin].	
Wasserlösliches Indulin		Völlig auflösbar [Michaelis, loc. cit. bei Pikrinsäure].	
Nachtblau	Dialysiert nicht [Teague u. Buxton, loc. cit. bei Chrysoidin].		
Hessisch Bordeaux	Dialysiert nicht [Höber u. Chassin, loc. cit. bei Patentblau].		

Digitized by Google

Druckfehlerverzeichnis.

Seite 26 Z. 1 v. o. Guye statt Gouy.

Digitized by Google

Namen-Register.

A.

Adams, siehe Bashforth.
Adler, siehe Herzog.
Aitken 293. 306.
Almy 398.
Altschul 472.
Amagat 42.
Amberger, siehe Paal.
Ambronn 398. 524.
Andersen, siehe Pelet.
Antonow 127. 128. 131. 139. 140. 142.
Appleyard u. Walker 151. 153. 155. 287. 530.
Arrhenius 286. 401. 411. 533. 534.
Ascoli 242.
Askenasy 11.
Auger 544.

B.

Bache, Meade, 329.
Baerwald 98.
Bain, Mc, 149.
Bakker 13. 277. 281.
Baly u. Donnan 29. 30. 33. 37.
Barnett 250.
Barnett u. Merritt 251.
Barus 294. 297. 301. 302. 368. 481. 482.
Bashforth u. Adams 20.
Baudouin 242.
Baur 209. 211. 378.
Bayliß 514.
Bechhold 336. 337. 343. 366. 462. 469. 471. 517. 518. 536.
Bechhold u. Ziegler 515. 516.
Behrend 199.
Bejerinck 449.
Beilby 527.
Bellucci u. Parravano 323. 546.
van Bemmelen 151. 166. 168. 169. 286. 356. 357. 400. 486. 487. 493. 494.
van Bemmelen u. Klobbie 166. 486.
Bender, siehe Königsberger.
Benson 75.
Berl 124.
Bernstein 215.
Bertheim, siehe Rosenheim.
Berthelot 10. 11.
Bevan 295.
Bichat u. Blondlot 251.
Bidone 14.
Bjerkén 481. 483. 484.
Billiter 230. 239. 240. 244. 248. 341. 343. 410. 412. 445. 446. 449. 538. 540. 541. 542.
Biltz 53. 313. 316. 444. 445. 447. 461. 530. 533. 534. 535. 545. 546. 547. 548.
Biltz u. Gatin-Gružewska 400.
Biltz u. Geibel 316.
Bitter 106. 107.
Blake 357. 359. 362. 363. 374. 539. 554. Siehe auch Whitney u. Blake.
Blondlot, siehe Bichat.
Bobertag, Feist u. H. W. Fischer 369.
Bock 294. 300. 301.
Bodaszewski 306.
Bodenstein u. Dietz 521.
Bodenstein u. Fink 119. 124.
Bodenstein u. Ohlmer 125.
Bodenstein u. Stock 117.
Bodländer 365. 368.
Bone u. Wheeler 119.
Bönicke 88.
Börnstein, siehe Landolt.
Bottomley 31. 37. 266.
du Bois-Reymond 508.
Boys 260.

Digitized by Google

Brandt 38.
Braun 249. 250.
Bredig 311. 315. 323. 324. 360. 368. 374. 376. 388. 389. 519. 520. 539. 540. 543.
Bredig u. Fortner 380. 387.
Bredig u. Ikeda 379. 380. 381. 385. 386.
Bredig u. Müller v. Berneck 379. 380. 381. 382. 385.
Bredig u. Reinders 379. 380. 387.
Bredig u. Teletow 173. 380. 381. 387.
Bredig u. Weinmayr 272. 278.
Brown 324.
Brownlee, siehe Smith.
Brühl u. Schröder 71.
Brümmer 17. 62. 69.
Bruni u. Pappadà 335. 402.
Brunner 174.
Siehe auch Nernst u. Brunner.
Bugarsky u. Liebermann 428.
Bunsen 112.
Burgess u. Chapman 295.
Burton 233. 234. 239. 240. 242. 243. 244. 246. 324. 343. 347. 374. 541. 542.
Bütschli 475. 490. 491. 497.
Buxton u. Teague 440. 462. 465. 466. 467. 469. 470. 562. 563. 564. 565.

C.

Cailletet 504.
Callendar 266.
Calvert 384.
Campetti 211.
Cantoni 325.
Cantor 25. 26. 27. 28. 32. 34. 35. 41. 127. 128. 131. 180. 204. 271.
Carey-Lea 323. 369. 525. 527. 538.
Carnot 39. 48.
Castoro 561.
Chanoz 215. 216. 217. 247. 254.
Chapman, siehe Burgess.
Chappuis 91. 93. 94. 95. 97. 98. 106. 107. 108. 109. 154. 181.
Chassin, siehe Höber.
Le Chatelier 106. 135.
Christiansen 212. 214. 215.
Christoff 43. 72. 73.
Clairault 6.
Clapeyron 107.
Clausius 107.
Cleve 546.
Coehn 265.
Cohen 119.
Colin 399.
Cotton u. Mouton 234. 248. 268. 316. 341.
Coulier 293.
Crum 545.
Cruse 231.
Curie 183.
Cutcheon, Mc, u. E. F. Smith 545.

D.

Dancer 325.
Dauwe 154. 394.
Davis 150. 155.
Décharme 89. 511.
Devaux 272. 278. 280.
Dewar 91. 100. 107.
Siehe auch Moissan.
Dietz, siehe Bodenstein.
Dimitrievics 505. 511.
Domke 27. 28. 73.
Donau 540.
Donnan 63. 131. 133. 456. 457. 458. 472.
Siehe auch Baly.
Dorn 230.
Dorsey 17. 27. 28. 62.
Dreaper u. Wilson 449.
Drucker 58. 59.
Siehe auch Rothmund.
Drude 272. 274. 276.
Duclaux 58. 63. 321. 322. 324. 333. 335. 338. 358. 361.
Dupré 55.
Dutoit u. Friderich 32.
Duvernoy 504.

E.

v. Ebner 398.
Echeandia, siehe Stock.
Ehrenhaft 306. 317.
Einstein 41. 43. 44. 45. 330. 332. 333.
Eisenberg u. Volk 533.
Ellenberger, siehe Schenck.
Emslander u. Freundlich 52.
Eötvös 29. 36. 38. 70. 85.
Evans 167. 323.
Eve 259.
Exner, F. M., 326. 328. 333.
Exner, S., 326.

Digitized by Google

F.

Faraday 17. 527.
Favre 106. 107.
Feist, siehe Bobertag.
Feustel 26. 34. 35.
Fickendey 454.
Findlay 395.
Fink 120. 122. 123. 266. 277.
Siehe auch Bodenstein u. Fink.
Fischer, H. W., siehe Bobertag.
Fischer, K. T., 270. 278.
Flemming 408. 409.
Flury, siehe Gutbier.
Fontana 91.
Forch 27. 28. 34. 58. 60. 62. 64. 67. 68.
Fortner, siehe Bredig.
Fouard 415.
Fraas 479. 480. 481.
Fredenhagen 53.
Freundlich 52. 53. 59. 66. 146. 150. 155. 170. 289. 348. 353. 357. 359. 363. 536.
Freundlich u. Losev 149. 151. 156. 168. 313. 530.
Freundlich u. Mäkelt 245.
Freundlich u. Morawitz 151.
Freundlich u. Neumann 78. 80. 439. 563.
Siehe auch Emslander.
Friderich, siehe Dutoit.
Friedemann 448. 449. 450.
Friedemann u. Friedenthal 448.
Siehe auch Neisser.
Friedenthal, siehe Friedemann.
Friedländer 471. 472.
Fromm, siehe Mylius.
Füchtbauer 472.

G.

Gad 456.
Galeotti 429.
Gallenkamp 25.
Garbowski 539. 543.
Garnett, Maxwell, 317. 318. 320. 364. 525. 526. 527.
Garrett 393. 395. 396. 398. 399. 408.
Gatin-Gruzewska, siehe Biltz.
Geffcken 43. 72. 162. 370. 312. 314.
Geibel, siehe Biltz.
v. Georgievics 151. 530.
v. Georgievics u. Löwy 151.
Gibbs 52. 57. 68. 183.
Giesen 113.
Gomolka, siehe Stock.
Goppelsröder 156. 511.
Gordon, siehe Höber.
Gore 182.
Gouy 187. 190. 197. 199. 200. 205. 222. 253. 325. 326. 328. 330. 329.
Grabowsky 62. 69.
Gradenwitz 21. 24. 29. 31. 61. 62.
Graeser 324. 374.
Graham 154. 308. 332. 335. 401. 403. 407. 408. 414. 415. 441. 515. 545. 547. 548. 552. 556. 557.
Grand, siehe Pelet.
Grätz 184.
Griffith 202.
Grimaux 537. 556. 557.
Grimm 268. 528.
Groschuff, siehe Mylius.
Grotrian 395.
Grünberg, siehe Haber.
Grunmach 17. 27. 28. 29. 30. 86.
Gutbier 323. 538. 541. 543. 544. 545. 551.
Gutbier u. Flury 369.
Gutbier u. Hofmeier 559.
Gutbier u. Resenscheck 539. 545.
Guttmann, siehe Stock.
Guye u. Perrot 26.
Siehe Renard.

H.

Haber 39.
Haber u. Grünberg 388.
Hagenbach 15.
Hall 25. 27. 28.
Handovsky, siehe Pauli.
Hantzsch 440.
Hardy 291. 359. 366. 400. 409. 468.
Hartl, siehe Vanino.
Hartley 329.
Hauksbee 6.
Helmholtz, H. v., 20. 185. 191. 192. 193. 223. 224. 228. 230. 243. 251.
Helmholtz, R. v., 47. 48. 293. 300.
Helmholtz, R. v. u. Richarz 294. 295. 296. 302.
de Hemptinne 115.
Henri 328. 331. 346. 519. 520. 521.

Digitized by Google

Henri u. Mayer 322. 323.
Henrich 538. 539. 543.
Henry 87. 95.
Hertzmann, siehe Rosenheim.
Herzen 58.
Herzfeld 31.
Herzog 401. 403. 404.
Herzog u. Adler 514.
Hesehus 39. 72.
Heydweiller 31. 62. 265.
Heynemann, siehe Stock.
Higgins, siehe Morgan.
Hill 398. 399.
Höber 53. 411. 412. 426. 428. 429. 536.
Höber u. Chassin 563. 564. 565.
Höber u. Gordon 431. 535.
Hock 26. 35.
van't Hoff 51. 53. 106. 119. 135.
Hoffmann u. Langbeck 162.
Hofmeier, siehe Gutbier.
Hofmeister 424. 425. 509. 512. 513. 514.
Hoitsema 114.
Holborn u. Wien 34.
Hulett 11. 144. 145. 183.
Hulshof 13. 90. 281.
Humphreys u. Mohler 35.
Hunter 96. 110.

J.

Jäger 26. 63.
Jakobson 521.
Jamin 11.
Jevons 326. 328.
Ihmori 266. 277.
Ikeda, siehe Bredig.
Intosh, Mc, 374. 378. 379. 387.
Johonnott 272. 273. 274. 275.
Jordis 321. 322. 360. 408.
Joulin 91. 93. 95. 96. 99. 101. 105. 106.
Jungk 182.

K.

Kahlenberg 53.
Kähler 256. 257.
Kaiser 260.
Kalähne 26. 27. 88.
Kattein, siehe Rodewald.
Kawalki 401.
Kawamura 359.
Kayser 91. 95. 102. 266.
Kellner 167. 173. 354.
Kenrick 251. 252. 255. 258. 262.
Kießling 293. 301.
Kirchner, siehe Zsigmondy.
Klobbie, siehe van Bemmelen.
Klupathy 68.
Knipp 25. 29. 33.
Knoblauch 263. 264.
Knop 434.
Koch, siehe Paal.
Koelichen 411.
Kohlrausch 25. 167. 340.
Kohlschütter 539.
Kooij 119.
König 20. 126. 185. 395.
Königsberger u. Bender 267.
v. Koranji 249.
Kossel 436.
Krafft 335. 437. 438. 439. 440. 441. 458. 564.
Krafft u. Stern 437.
Krafft u. Strutz 437.
Krafft u. Wiglow 437.
Krause 112.
Krouchkoll 211. 221. 222. 223. 244. 249.
Krügel, siehe Ladenburg.
Krüger 203.
Krumbholz 459.
Kučera 197. 203. 218.
Kühl 125.
Kühn, G., siehe Paal.
Kühn, H., 556.
Kundt 87. 88. 97. 397. 398. 399.
Kunkel 454.
Küspert 455. 558.
Küster 153. 509.
Kuzel 377. 541. 542. 543. 544.

L.

Ladenburg u. Krügel 34.
Lagergren 153. 165. 166. 172. 283. 284. 286.
Lamb 224. 228. 243.
Landolt u. Börnstein 33.
Landsteiner u. Uhlirz 394.
Langbeck, siehe Hoffmann.
Laplace 5. 6. 9. 12. 18. 23. 34. 42. 269.
Laqueur u. Sackur 434.
Leduc 135.

Digitized by Google

Lehmann 183. 306. 325.
Leick 479. 480. 484. 485. 486.
Leidler 540.
Lemme 294.
Lemström 240.
Lenard 16. 27. 256. 259. 294.
Lenard u. Wolf 294.
Lenkewitz 126. 128. 190.
v. Lerch 127. 128. 161. 214.
Leuze, siehe Paal.
Levites 416. 417. 418. 419. 423.
Lewis 127. 128. 129. 131. 133. 134.
Lewith 424. 425.
Ley 545.
Ley u. Werner 548.
Lidforss 434.
Liebermann 388.
Siehe auch Bugarsky.
Liesegang 517.
Lillie 403. 404. 422. 431. 435. 536.
Linder u. Picton 234. 246. 312. 313. 321. 322. 335. 342. 344. 345. 348. 356. 357. 358. 359. 361. 362. 364. 368. 369. 377. 379. 434. 550.
Linebarger 26. 58. 63.
Lippmann 184. 185. 187. 191. 204. 251. 278.
Ljubawin 368. 369. 409. 434.
Lobry de Bruyn 454.
Lobry de Bruyn u. Wolff 391. 392.
Lodge 306.
Loevenhart 471.
Lohnstein 18. 20. 21. 25. 27. 28.
Losev 367.
Siehe auch Freundlich.
Lottermoser 335. 338. 360. 369. 450. 542. 543. 551. 558. 559.
Lottermoser u. v. Meyer 450. 551.
Lottermoser u. Rothe 323.
Löwenfeld 17. 27. 28. 62. 69.
Löwy, siehe v. Georgievics.
Lucas, siehe E. Müller.
Lüdeking 497. 498.
Siehe auch Wiedemann.
Lüdtke 528.
Luggin 206.
Lüppo-Cramer 532.
Luther 33. 210. 211.
Lynde 132.

M.

Madsen 535.
Magie 23. 27. 32.
Magnus 14.
Mäkelt, siehe Freundlich.
Malfitano 323.
Malmström 209.
Maltézos 329.
Masius 149. 163. 168. 288.
Masson, Orme, u. E. S. Richards 178. 180.
Mathews, siehe Richards.
Matthiessen 17.
Mauch 508.
Maurer 481.
Maxwell 4. 476.
Mayer u. Salles 342.
Mayer, Schaeffer u. Terroine 346. 360.
Siehe auch Henri.
Mayr 536.
Melsens 181.
Merritt, siehe Barnett.
Metcalf 76. 78. 80. 142. 272. 278. 442.
de Metz 397. 398.
Meusel 512.
Meyer, G., 15. 20. 86. 88. 126. 201. 202. 205. 206.
v. Meyer, siehe Lottermoser.
Michael 452.
Michaelis 169. 249. 439. 441. 466. 562. 563. 565.
Michaelis u. Pincussohn 447.
Michaelis, Pincussohn u. Rona 366. 367.
Michaelis u. Rona 164. 394. 460.
Mie 317. 320.
Milner 52. 65. 82.
Mitscherlich 106.
Möhlau u. M. R. Zimmermann 452.
Mohler, siehe Humphreys.
Moissan u. Dewar 30.
Molisch 306.
Möller 35. 177. 203. 206. 208. 220. 244. 249. 281.
Mond, Ramsay u. Shields 115.
Moore u. Krumbholz 459.
Moore u. Roaf 403. 404.
Morawitz 166.
Siehe auch Freundlich.
Morawski, siehe Stingl.
Moreau 268. 277.

Digitized by Google

Morgan u. Higgins 25.
Morgan u. Stevenson 25.
Mörner 417.
Moß, siehe S. W. J. Smith.
Motylewski 31.
Mouton, siehe Cotton.
Much, Römer u. Siebert 400.
Mülfarth 95. 97. 106. 107.
Müller, A. 309. 359. 397. 546. 547.
Müller, A. u. Nowakowski 544.
Müller, E., 317. 545.
Müller v. Berneck, siehe Bredig.
Müller-Erzbach 266.
Muskulus 60.
Muthmann 538. 547.
Mylius 449.
Mylius u. Fromm 218.
Mylius u. Groschuff 407. 409. 414.

N.

Nägeli 330.
Nahrwold 306.
Nansen 81.
Neimann, siehe Neuberg.
Neisser u. Friedemann 444. 454. 462. 464. 469.
Nell 515. 517.
Nernst 193. 194. 196. 204. 209. 210.
Nernst u. Brunner 119. 173. 518. 520.
Nernst u. Riesenfeld 212.
Neuberg 442.
Neuberg u. Neimann 442.
Neuberg u. Rewald 442.
Neumann 437. 451, siehe auch Freundlich.
Newton 6.
Nowakowski, siehe A. Müller.
Nowikow 218.
Noyes 309.

O.

Obach 38.
Ober, siehe Whitney.
Oberbeck 269. 271. 277. 278. 528.
v. Obermayer u. v. Pichler 306.
Ohlmer, siehe Bodenstein.
Ostwald, W., 89. 91. 102. 114. 143. 144. 153. 191. 205. 284. 517.
Ostwald, Wo., 2. 291. 292. 308. 309. 471. 511. 512. 513. 536.

P.

Paal 436. 451. 452. 453. 560.
Paal u. Amberger 451. 560. 561.
Paal u. Koch 451. 561.
Paal u. G. Kühn 561.
Paal u. Leuze 451. 452. 559. 560.
Paal u. Voß 451.
Palmaer 184. 193. 194. 195. 196. 200. 220.
Pann 62. 69. 70.
Pappadà 410. 412. 415, siehe auch Bruni.
Parks 41. 181. 266.
Parravano, siehe Bellucci.
Pascheles (Pauli) 418. 420. 495. 504. 509.
Paschen 192. 195. 203. 204. 206. 214.
Paternó 441.
Patterson 268. 277.
Pauli 405. 418. 420. 425. 426. 428. 429, 432.
Pauli u. Handovsky 426. 427. 428. 430. 432.
Pauli u. Rona 417. 421.
Péan de Saint-Gilles 548.
Pedersen 15. 16. 27.
Pekár 70.
Pelet u. Grand 151. 171. 531.
Pelet u. Andersen 531.
Pellat 41. 203. 221. 249.
Perold 155.
Perrin 224. 233. 235. 237. 238. 240. 241. 242. 243. 244. 245. 246. 254. 309. 333. 334. 356. 406.
Perrot, siehe Guye.
Pfeffer 403.
Pfeiffer 110. 266.
Piccard 15.
v. Pichler, siehe v. Obermayer.
Pickering 459.
Picton 332. 333, siehe auch Linder.
Pincussohn, siehe Michaelis.
Plateau 76. 77. 269. 272. 273. 305.
Plato 73.
Plüddemann, siehe L. Wöhler.
Pockels, A., 81. 127. 138. 271. 278. 279.
Poisson 20.
Posternak 425.
Pouillet 181.
Prange 369. 390.
du Pré Denning 397.
Prost 359. 549.

Digitized by Google

Q.

Quincke 20. 21. 27. 29. 30. 31. 32. 42. 62. 63. 68. 90. 126. 127. 128. 135. 177. 215. 224. 227. 233. 234. 241. 242. 255. 267. 270. 304. 305. 393. 394. 396. 400. 457. 459. 473. 474.

R.

Raehlmann 400. 562. 564. 565.
Ramsay 330.
Ramsay u. Aston 30. 70.
Ramsay u. Shields 29. 32. 33. 34. 36. 37. 38. 115. 131.
Ramsden 142. 443. 444.
Rankine 399.
Rayleigh 14. 15. 26. 27. 55. 260. 261. 262. 271. 278. 279. 298. 299. 300. 317. 388.
Reiger 476. 478. 480.
Reinders 89, siehe auch Bredig.
Reinitzer 547.
Reinke 499. 502. 503. 505. 508. 510. 511.
Reinold u. Rücker 272. 274. 275. 276. 472.
Reissig 453.
Renard u. Guye 34.
Resenscheck, siehe Gutbier.
Reuß 224.
Rewald, siehe Neuberg
Richards, E. S., siehe Orme Masson.
Richards, Th. W., 46.
Richards, Th. W. u. Mathews 42.
Richarz, siehe R. v. Helmholtz.
Richter 249.
Riecke 294.
Riesenfeld, siehe Nernst.
Ritzel 42. 43. 58. 72. 73. 314.
Roaf, siehe Moore.
Robertson 286. 435.
Rodewald 498. 505. 506. 507. 508.
Rodewald u Kattein 403. 506.
Rohde 79. 80. 83. 258.
Rohloff u. Shinjo 399. 417. 418.
Römer, siehe Much.
Rona, siehe Michaelis u. Pauli.
Röntgen 80. 175. 271. 278.
Röntgen u. J. Schneider 43. 58. 61. 62. 63. 72.
Rosenheim u. Bertheim 415.
Rosenheim u. Hertzmann 546.
Rothe, siehe Lottermoser.
Rother 68.
Rothmund 191. 205. 471.
Rothmund u. Drucker 562.
Rowe 119.
Rücker 272, 276, siehe auch Reinold.
Russel, Scott 17.

S.

Sackur 434. 435, siehe auch Laqueur.
Salles, siehe Mayer.
de Saussure 91. 92. 98. 99. 106. 112.
Savart 14.
Saxén 230. 235.
Schaeffer, siehe Mayer.
Schaum 524.
Scheele 91.
Schenck 30.
Schenck u. Ellenberger 70. 71.
Schenck u. F. Zimmermann 125.
Schiff 29. 44. 45.
Schmauß 561.
Schmidt 153.
Schneider, E. A., 312. 368. 370. 372. 378. 454. 538. 549. 553. 554. 555. 557.
Schneider, J., siehe Röntgen.
Schönbein 156.
Schröder, siehe Brühl.
v. Schroeder, J., 531. 532.
v. Schroeder, P., 417. 418. 421. 494. 497. 499. 512.
Schulz, B., 164.
Schulz, F. N., siehe Zsigmondy.
Schulze 359. 369. 370. 377. 379. 544. 550.
Schumann 266.
Schütt 76. 272. 273. 277.
Schwalbe, C. G., 531.
Schwalbe, G., 181. 182.
Schwarz 511.
Schwedoff 399.
Segner 3.
Senter 521.
Sentis 24. 27.
Shields, siehe Ramsay u. Mond.
Shinjo, siehe Rohloff.
Siebert, siehe Much.
Siedentopf 29. 31. 34. 37. 330. 526.
Siedentopf a. Zsigmondy 315. 316. 318.
Sieg 27.

Digitized by Google

Siegfried 437.
Sieverts 115.
Sjöquist 428.
Skirrow 43. 72. 73.
van Slyke, D., siehe L. van Slyke.
van Slyke, L. u. D. van Slyke 435.
Smith, A., u. Brownlee 320.
Smith, E. F., u. McCutcheon 545.
Smith, S. W. J., 195. 197. 200. 201.
Smith, S. W. J., u. Moß 195. 196. 199.
Smith, Watson 306.
Smits 437.
Smits u. L. K. Wolff 125.
Smoluchowski 224. 229. 231. 330. 331. 332. 333. 472.
Soddy 526.
Sohncke 271.
Spiro 430. 431. 512.
Spohr 411.
Spring 30. 361. 366. 367. 368. 369. 370. 391. 548. 549.
Stefan 38. 401.
Stern, siehe Krafft.
Steubing 317. 318. 323. 339. 363. 379.
Stevenson, siehe Morgan.
Stiasny 531.
Stingl u. Morawsky 365.
Stock, Echeandia u. Voigt 118. 119.
Stock, Gomolka u. Heynemann 117. 118.
Stock u. Guttmann 117. 118, siehe auch Bodenstein.
Stöckle 20. 31. 85. 86. 87. 88.
Stokes 301.
Straw, siehe Whitney.
Strutt (Rayleigh) 298. 299.
Strutz, siehe Krafft.
Sutherland 58.
Svedberg 312. 317. 318. 323. 326. 327. 328. 329. 330. 331. 346. 370. 371. 372. 375. 377. 537. 553. 554. 555.
Szilard 373. 390. 546. 547. 548.
Szyszkowski 65. 68.

T.

Tammann 43. 53. 516.
Tate 25.
Teague, siehe Buxton.
Teletow 173, siehe Bredig.
Tereschin 227. 228.
Terquem 305.
Terroine, siehe Mayer.
Thomson, J. J., 52. 209. 259. 285. 296. 302.
Thomson, W., 17. 41. 47. 48. 90. 278. 295.
Thovert 391. 402.
Timberg 24. 27.
Toricelli 16.
Traube, J., 25. 31. 53. 58. 63. 64. 66. 67. 161.
Traube, M., 135. 136. 474.
Travers 94. 101. 106. 108. 112. 115. 178.
Travers u. Usher 472.
Trillat 561.
Trouton 178. 179.
Tswett 156.
Tyndall 297. 298. 300.

U.

Uhlirz, siehe Landsteiner.
Umlauf 397. 398.
Usher, siehe Travers.

V.

Valeton 544.
Valson 61.
Vanino 313. 370. 454. 540.
Vanino u. Hartl 370. 454. 540.
Vaubel 286.
Verschaffelt 29. 30. 38.
Vignon 528.
Vincent 268. 277.
Vinci, Lionardo da, 6.
Vining 206.
Vogelsang 321.
Voigt, siehe Stock.
Voigtländer 515.
Volk, siehe Eisenberg.
Volkmann 23. 27. 28. 29. 32. 34. 45. 61. 62.
Voß, siehe Paal.
de Vries 515.

W.

van der Waals 11. 12. 13. 37. 38. 41. 43. 281.
Walden 209. 341. 372. 516.
Walker, siehe Appleyard.
Warburg 52. 68. 201. 202.
Watson 126. 127.

Digitized by Google

Weber 271.
Wedekind 541.
Weigert 295. 296.
Weinberg 24. 27. 49.
Weinmayr, siehe Bredig.
Weiß 524.
Werner, siehe Ley.
Westhaver 115.
Whatmough 26. 58. 68. 140.
Wheeler, siehe Bone.
Whitney u. Blake 234. 239. 333. 335. 337. 338. 340. 342. 344. 404. 405. 408. 449.
Whitney u. Ober 356. 357.
Whitney u. Straw 367. 459.
Wiedemann 224.
Wiedemann u. Lüdeking 433. 504.
Wien, siehe Holborn.
Wiener, Chr., 325. 330.
Wiener, O., 267. 277.
Wiglow, siehe Krafft.
Wilson, siehe Dreaper.
Winssinger 361. 377. 549. 550. 551.
Wislicenus 394.
Wöhler, L., 115. 388.
Wöhler, L., P. Wöhler u. Plüddemann 124. 155.
Wöhler, P., siehe L. Wöhler.
Wolf, siehe Lenard.
Wolff, J., 474.
Wolff, L. K., siehe Lobry de Bruyn und Smits.
Wood 526. 527.
Worthington 10. 21. 27.
Woudstra 314. 359. 379.
Wright 550.

Y.

Young, S., 472.
Young, Th., 8.

Z.

Zawidzki 75. 304.
Zemplén 69.
Zickendraht 30.
Ziegler, siehe Bechhold.
Zimmermann, F., siehe Schenck.
Zimmermann, M. R., siehe Möhlau.
Zlobicki 313. 399.
Zsigmondy 312. 319. 323. 325. 326. 370. 373. 378. 379. 400. 450. 451. 454. 455. 468. 525. 539. 558.
Zsigmondy u. Ambronn 524.
Zsigmondy u. Kirchner 523.
Zsigmondy u. F. W. Schulz 450.
siehe auch Siedentopf.
Zwaardemaker 101.

Digitized by Google

Digitized by Google

Sach-Register.

A.

Abwässerreinigung 532
Adhäsionsplatten u. -ringe, Messung d. Oberflächenspannung mit ihrer Hilfe . . . 24
Adsorbens, Abhängigkeit der Gasadsorption von der Natur desselben 98
„ Abhängigkeit der Adsorption in Lösungen von der Natur desselben . . . . . 153 u. folg.
Adsorbierbarkeit von Gasen und ihre Kompressibilität 96 u. folg.
„ gelöster Stoffe, Bezieh. zu Änderungen d. Kompressibilität d. Lös. 161, 284 u. folg.
„ gelöster Stoffe, Bezieh. zu Änderungen d. Oberflächensp. d. Lös. 161
Adsorption und chemische Vorgänge . . . . . 115 u. folg., 173 u. folg.
„ als chemisches Gleichgewicht . . . . . 286 u. folg.
„ von Dämpfen . . . . . 177 u. folg.
„ stark dissoziierter Stoffe . . . . . 165 u. folg.
„ Drucktheorie derselben . . . . . 283 u. folg.
„ als feste Lösung . . . . . 289 u. folg.
„ von Gasen an festen Oberflächen . . . 91 u. folg.
„ von Gasen an festen Oberflächen, Abhängigkeit von der Temperatur . . . . 101 u. folg.
„ von Gasen an flüssigen Oberflächen . . 83 u. folg.
„ aus Gasgemischen 99
„ gelöster Stoffe durch Gele 514
„ an der Grenzfläche flüssig—flüssig . . . 133 u. folg.
„ aus Lösungen an festen Grenzflächen . . 145 u. folg.
„ aus Lösungen an festen Grenzflächen, Abhängigkeit v. Lösungsm. u. gelöstem Stoff 157 u. folg.
„ aus Lösungen an festen Grenzflächen, in Gemischen mehrerer Stoffe . . . . . 163 u. folg.
„ aus Lösungen an festen Grenzflächen, Abhängigkeit von der Temperatur . . . . 169 u. folg.
„ negative u. positive 52
„ negative . . . . . 165 u. folg., 514
„ Theorie derselben . . . . . 50 u. folg.
Adsorptionsexponent . . . . . 93, 149 u. folg.

Digitized by Google

Adsorptionsgeschwindigkeit von Gasen an festen Oberflächen . . . . 112 u. folg.
„ von Gasen an flüssigen Oberflächen 86
„ in Lösungen . . . 81 u. folg., 172
Adsorptionsgesetz . . . . . 51 u. folg.
Adsorptionsgleichgewicht . . . . . 148 u. folg.
Adsorptionshüllen, schützende Wirkung derselben . 456 u. folg.
„ emulgierende Wirkung derselben 456 u. folg.
Adsorptionsisotherme . . . . . 92 u. folg., 146 u. folg.
Adsorptionskatalyse . . . . . 117 u. folg.
Adsorptionswärme . . . . . 106 u. folg.
„ an der Grenzfläche flüssig—flüssig 134
„ isopneumatische 107
„ isosterische 107
„ in Lösungen 182
Agarsole 423
Agglutinin, Aufnahme desselben durch Bakterien . . 533 u. folg.
Agglutininbakterien . . . . . 468 u. folg., 533 u. folg.
„ Fällung derselben . . . . . 468 u. folg.
Agrikulturchemie 532
Altern der Suspensionskolloide 389
Amalgame, kapillarelektrisches Verhalten derselben . 205 u. folg.
Amikronen 319
Antitoxine, Wechselwirkung mit Toxinen . . . . 534 u. folg.
Aufstieg von Flüssigkeit in kapillaren Röhren, Geschwindigkeit desselben 89
„ von Flüssigkeit in Gelgerüsten, Geschwindigkeit desselben . . . . . 511 u. folg.
Ausbreitung von Tropfen auf Oberflächen . . . . 136 u. folg.
Ausdehnungskoeffizient, Bezieh. zum Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung . . . 33
„ von Gelatinegelen . . . 483 u. folg., 508

B.

Bakterienemulsion . . . . . 468 u. folg.
Benetzung . . . . . 18, 174 u. folg.
Benetzungswärme . . . . . 181 u. folg.
„ Bezieh. zur Kompressionswärme . 182
Blasen, große, flache, Messung d. Oberflächenspannung mit Hilfe derselben . . . . . 20 u. folg.
„ ihre Vereinigung unter d. Einfluß elektrischer Kräfte . . . . . 260 u. folg.
Blasendruck, Messung d. Oberflächensp. mit Hilfe dess. 25 u. folg.
Binnendruck . . . . . 8 u. folg., 283
Brownsche Bewegung . . . . . 12, 306, 324 u. folg., 401
„ „ Amplitude derselben . . . . 325 u. folg.

Digitized by Google

Brownsche Bewegung, Amplitude ders., Abhängkeit von der Zähigkeit 327
„ „ Schwingungsdauer derselben . 325 u. folg.
„ „ Schwingungsdauer ders., Abhängigkeit v. Dispersionsmittel 328
„ „ Abhängigkeit von Elektrolyten 328 u. folg.
„ „ von Gaseinschlüssen in Mineralien . . . . . 329 u. folg.
„ „ von Rauchteilchen 306

C.

Chemisches Gleichgewicht, verschoben durch Adsorption 116

D.

Daguerretypie 181
Dampfdruck, Beziehung zur Oberflächenspannung . . 46 u. folg.
„ größerer, kleiner Kristalle . . . . . 89 u. folg.
„ größerer, kleiner Tropfen . . . . . 46 u. folg.
Dampfstrahlphänomen . . . . . 294 u. folg.
Danyszeffekt 535
Dialyse 336
Dichroismus von goldhaltigen Gelatinegelen 524
„ von gefärbtem Steinsalz . . . . . 526 u. folg.
Dielektrizitätskonstante, ihre Bezieh. zur Oberflächenspannung . . . 38, 72
Diffusion von Emulsionskolloiden . . . . . 401 u. folg.
„ von Suspensionskolloiden . . . . . 332 u. folg.
Dispersionsmittel 291
Disperse Phase 291
Disperses System . . . . . 2, 291 u. folg.
Doppelschicht, elektrische, ihr Abstand 278
„ „ ihre Dissoziation . . 248
„ „ a. d. Grenzfläche zweier Flüssigkeiten . . . 208 u. folg.
„ „ a. d. Grenzfläche Flüssigkeit—Gas . . . . 251 u. folg.
„ „ a. d. Grenzfläche Quecksilber—wässerige Lös. 186 u. folg.
Druck, osmotischer, Beziehungen zur Binnendruckänderung . . . . . 53 u. folg.
„ „ von Emulsionskolloiden . . . 403 u. folg.
„ „ von Suspensionskolloiden . . . 335

E.

Echtheit von Färbungen 531
Eiweißsole, Einfluß von Basen auf dieselben . . . 428
„ elektrolytfreie . . . . . 405 u. folg., 426 u. folg.

Digitized by Google

Eiweißsole, Beständigkeitsbedingungen derselben . . 424 u. folg.
„ Fällung derselben durch Alkalisalze . . 424 u. folg.
„ Fällung derselben durch Elektrolyte . . 424 u. folg.
„ Fällung derselben durch Erdalkalisalze . 429
„ Fällung derselben d. Schwermetallsalze . 429
„ Hitzefällung derselben . . . . . 426 u. folg.
„ Koagulation derselben, siehe Hitzefällung.
„ Koagulationstemperatur . . . . . 426 u. folg.
„ osmotischer Druck derselben 403, 431
„ Einfluß von Säuren auf dieselben . . . 428
„ ihre Wechselwirkung mit Farbstofflösung. 466 u. folg.
Elastizitäsmodul von Gelatinegelen . . . . . 479 u. folg.
Elastizitätstheorie von Maxwell . . . . . 476 u. folg.
Elektroendosmose . . . . . 222 u. folg.
„ Beeinflussung durch Elektrolyte . 235 u. folg.
„ in nichtwässerigen Flüssigkeiten 241 u. folg.
„ Abhängigkeit von der Wertigkeit der Ionen 237
„ Abhängigkeit v. d. Temperatur . 231
Elektrokinetisch 222
Elektrokinetische Vorgänge in Wasser . . . . . 231 u. folg.
„ Vorgänge in nichtwässerig. Flüssigkeiten . . . . . 241 u. folg.
„ Vorgänge, Theorie derselben . . 243 u. folg.
Elektrolyte, ihre fällende Wirkung auf Eiweißsole . 424 u. folg.
„ ihre fällende Wirkung auf Gelatinesole 420 u. folg.
„ ihre fällende Wirkung auf Kieselsäuresole 409 u. folg.
„ ihre fällende Wirkung auf Suspensionskolloide . . . . . 345 u. folg.
„ ihre Spaltung bei der Adsorption . . . 168 u. folg.
„ ihre Spaltung bei der Fällung von Suspensionskolloiden . . . . . 356 u. folg.
„ ihre suspendierende Wirkung . . . . 344 u. folg., 359 u. folg., 367 u. folg.
Elektromotorische Kräfte d. Dehnen u. Zusammenziehen fester Grenzfläch. 221 u. folg.
„ „ an der Grenzfläche zweier flüssiger Phasen . . . 208 u. folg.
„ „ an frischen Grenzflächen 215 u. folg.
„ „ an der Grenzfläche Quecksilber—wässerige Lös. . 184 u. folg.
Elektrostenolyse . . . . . 249 u. folg.
Emulgieren . . . . . 456 u. folg, 473 u. folg.
Emulsionen . . . . . 307 u. folg.
Emulsionskolloide . . . . . 309, 390 u. folg., 556 u. folg.
„ Absorption von Gasen durch dies. 395
„ Adsorption durch feste Stoffe . . 394
„ Beständigkeitsbedingungen . . 406 u. folg.

Digitized by Google

Emulsionskolloide, Beständigkeitsbedingungen, Einfluß der Temperatur dabei . . 434
„ Brownsche Bewegung ihr. Teilchen 401
„ chemische Natur ihrer Teilchen . 400 u. folg.
„ Dampfdruckserniedrigung . . . 402
„ Dichte derselben 393
„ Diffusion ihrer Teilchen . . . . 401 u. folg.
„ Doppelbrechung bei mechanischer Deformation . . . . . 397 u. folg.
„ elektrische Eigenschaften . . . 404 u. folg.
„ Formart ihrer Teilchen 396, 400
„ Gefrierpunktserniedrigung . . . 402
„ Grenzflächenspannung 394
„ Herstellung derselben 400
„ Kataphorese . . . . . 405 u. folg.
„ Kompressibilität derselben . . . 395
„ Leitfähigkeit derselben 404
„ Oberflächenspannung derselben . 393 u. folg.
„ optische Eigenschaften derselben 399 u. folg.
„ osmotischer Druck . . . . . 403 u. folg.
„ positive und negative 406
„ Siedepunktserhöhung 402
„ ihre Umwandlung in Suspensionskolloide . . . . . 460, 468 u. folg.
„ Verschiebungselastizität 399
„ ihre Wechselwirkung mit Emulsionskolloiden . . . . . 448 u. folg.
„ ihre Wechselwirkung mit kolloidogenen Lösungen . . . . . 466 u. folg.
„ ihre Wechselwirkung mit Suspensionskolloiden . . . . . 449 u. folg.
„ Zähigkeit derselben . . . . . 395 u. folg.
Entquellung . . . . . 494 u. folg.
„ Quellungsdrucke dabei . . . . . 503 u. folg.
Enzymreaktionen . . . . . 518 u. folg., 533
Erschütterungsströme 223
Esterverseifung durch Enzyme . . . . . 521 u. folg.

F.

Fällung von Eiweißsolen durch Elektrolyte . . . . 424 u. folg.
„ von Eiweißsolen durch Elektrolyte, Einfluß d. Schnelligkeit d. Zusetzens 431
„ von Emulsionskolloiden, Wärmeentwickl. dabei 433
„ von Gelatinesolen durch Elektrolyte . . . . 420 u. folg.
„ von Gelatinesolen durch Elektrolyte, Einfluß d. Schnelligkeit d. Zusetzens 431
„ von Kieselsäuresolen durch Elektrolyte . . . 409 u. folg.
„ von Suspensionskolloiden durch Elektrolyte . 345 u. folg.

Digitized by Google

Fällung von Suspensionskolloiden durch Elektrolyte, Einfluß der Adsorbierbarkeit der Ionen . . . 353
„ von Suspensionskolloiden durch Elektrolyte, Einfluß der Schnelligkeit des Zusetzens . . 349
„ von Suspensionskolloiden durch Elektrolyte, Temperaturänderung dabei 364, 390
„ von Suspensionskolloiden durch Elektrolyte, Volumänderung dabei 364
„ von Suspensionskolloiden durch Elektrolyte, Einfluß der Wertigkeit der Ionen . . . . . 354 u. folg.
„ von Suspensionskolloiden durch Elektrolytgemische . . . . . 362 u. folg.
„ von kolloiden Lösungen, gegenseitige . . . 444 u. folg.
Fällungskonzentration . . . . . 349 u. folg.
Fällungstemperatur, kritische, von nichtwässerigen Suspensionskolloiden 371
Fällungszonen . . . . . 462 u. folg.
Farbänderung, bei der Fällung von Goldsolen . . . 363 u. folg.
Farbenlehre, Goethes 300
Färbeprozeß . . . . . 530 u. folg.
Farbstoffe, organische, ihre Adsorption . . . . 149 u. folg., 530
„ „ Bildung fester Häutchen an der Grenzfl. wässer. Lös. . 78 u. folg.
„ „ ihre wässerigen Lösungen . 439 u. folg., 562 u. folg.
„ „ ihre wässerigen Lösungen, gegenseit. Wechselwirk. ders. 465 u. folg.
„ „ ihre wässerigen Lösungen, Wechselwirk. m. Eiweißsolen 466 u. folg.
„ „ Rolle bei den reibungselektrischen Erscheinungen . . 263
„ „ Rolle bei der Wasserfallelektrizität . . . . . 257 u. folg.
„ „ Spaltung bei der Adsorption 168 u. folg., 530
„ „ Spaltung bei der Fällung von Suspensionskolloiden . 357
Flecken, schwarze, in Seifenwasserlamellen, ihre Dicke 273 u. folg.

G.

Gärungsgewerbe 532
Gase, Adsorption an festen Grenzflächen . . . . . 91 u. folg.
„ Adsorption an flüssigen Grenzflächen . . . . . 83 u. folg.
„ Aufnahme durch Metalle . . . . . 114 u. folg.
Gasionen als Nebelkerne . . . . . 294 u. folg.
Gelatinegele, Ausdehnungskoeffizient . . . . . 483 u. folg., 508
„ Brechungsexponent 486
„ Dichte . . . . . 497 u. folg.
„ Doppelbrechung d. mechan. Deformation 484 u. folg.
„ Doppelbrechung d. mechan. Deformation, Abhängigkeit vom Gelatinegehalt . . 485

Digitized by Google

Gelatinegele, Elastizitätsmodul . . . . . 479 u. folg.
„ Elastizitätsmodul, Abhängigkeit vom Fremdstoffgehalt 480
„ Elastizitätsmodul, Abhängigkeit vom Gelatinegehalt 479
„ Flüssigkeitsaufnahme und -abgabe . . 494 u. folg.
„ goldhaltige . . . . . 523 u. folg.
„ Kompressibilität . . . . . 481 u. folg.
„ Relaxationszeit 480
„ Relaxationszeit, Abhängigkeit v. Fremdstoffgehalt 480
Gelatinesole . . . . . 415 u. folg.
„ Doppelbrechung b. mechan. Deformation 398
„ Fällung d. Elektrolyte . . . . . 420 u. folg.
„ Gelatinieren, siehe Sol-Gelumwandlung.
„ Gelatinierungsgeschwindigkeit 418
„ osmotischer Druck 403, 422
„ Sol-Gelumwandlung . . . . . 416 u. folg.
„ Sol-Gelumwandlung, Einfluß der Elektrolyte darauf . . . . . 418 u. folg.
„ Sol-Gelumwandlung, Einfluß des Gelatinegehaltes 417
„ Sol-Gelumwandlung, Einfluß der Nichtelektrolyte darauf . . . . . 418 u. folg.
„ Verschiebungselastizität 399, 417
„ Verseifung 421
„ Zähigkeit . . . . . 395 u. folg.
Gele . . . . . 307, 474 u. folg.
„ Adsorption gelöster Stoffe durch dies. 514
„ Ausdehnungskoeffizient . . . . . 483 u. folg., 508
„ Dichte derselben . . . . . 476, 493, 497 u. folg.
„ Diffusion in denselben . . . . . 515 u. folg.
„ Doppelbrechung b. mechan. Deformation . . . 484 u. folg.
„ elastische und nichtelastische 475
„ Elastizitätsmodul derselben . . . . . 479 u. folg.
„ Flüssigkeitsaufnahme u. -abgabe elastischer . . 494 u. folg.
„ Flüssigkeitsaufnahme u. -abgabe nichtelastischer 486 u. folg.
„ Kompressibilität derselben . . . . . 481 u. folg.
„ Leitfähigkeit in denselben 517
„ nichtwässerige, elastische . . . . . 508 u. folg.
„ optische Eigenschaften derselben . . . . . 484 u. folg.
„ Relaxationszeit . . . . . 477 u. folg., 480
„ thermische Eigenschaften derselben . . . . . 483 u. folg.
„ Zähigkeit derselben . . . . . 480 u. folg.
Gelgerüste, Aufstieg von Flüssigkeit in denselben . 511 u. folg.
Gerbprozeß . . . . . 531 u. folg.
Gerbstoffe 441
Gifte, bei der Platinkatalyse des Wasserstoffperoxyds 385 u. folg.
Glas als Dispersionsmittel . . . . . 525 u. folg.

Digitized by Google

Gläser, gefärbte . . . . . 525 u. folg.
„ gefärbte, Erzeugung derselben durch d. Strahlen der Radiumemanation 526
Glukoside 441
Goldpurpur, Cassius'scher . . . . . 454 u. folg.
Goldrubinglas 525
Goldsol, Farbänderung bei der Fällung d. Elektrolyte 363 u. folg.
Goldzahl . . . . . 450 u. folg.
Grenzflächenspannung fest-flüssig . . . . . 143 u. folg.
„ „ an kristallinischen Flächen 183
„ flüssig-flüssig . . . . . 126 u. folg.
„ „ Einfluß des Drucks a. dies. 132
„ „ dynamische . 128
„ „ Messung ders. 126 u. folg.
„ „ negative . . 131
„ „ statische . . 127
Grenzflächenschicht . . . . . 265 u. folg.
„ Dichte derselben 281
„ Dicke derselben . . . . . 265 u. folg.
„ Druck in derselben 283
„ Formart derselben 283
„ Stabilität derselben . . . . 279 u. folg.

H.

Häutchen, feste, auf Oberflächen . . . . . 78 u. folg., 142 u. folg., 442 u. folg.
„ „ auf Oberflächen, Geschwindigkeit ihrer Bildung 83
Himmel, blaue Farbe desselben 300
Hitzefällung der Eiweißsole . . . . . 426 u. folg.
Hydrophob 311
Hydrophobe Sole, siehe Suspensionskolloide.
Hydroxydsole . . . . . 311 u. folg., 545 u. folg.

I.

Isopneume 102
Isostere 102

K.

Kampferpunkt 271
Kapillaranalyse 156
Kapillarchemie 1
„ Bedeut. f. techn. u. physiol. Fragen 529 u. folg.
Kapillarelektrische Bewegungserscheinungen . . . 212 u. folg.
„ Erscheinungen . . . . . 184 u. folg.

Digitized by Google

„ Erscheinungen a. d. Grenzfläche fest-flüssig . . . . . 219 u. folg.
„ Erscheinungen a. d. Grenzfläche fest-gasförmig . . . . . 262 u. folg.
„ Erscheinungen a. d. Grenzfläche flüssig-flüssig . . . . . 184 u. folg.
„ Erscheinungen a. d. Grenzfläche flüssig-gasförmig . . . . . 250 u. folg.
„ Erscheinungen a. d. Grenzfläche Quecksilber-wässerige Lösungen 184 u. folg.
Kapillaritätstheorie von Laplace . . . . . 6 u. folg.
„ von van der Waals . . . 13, 37, 281
Kaseïnsole . . . . . 434 u. folg.
Kataphorese . . . . . 222 u. folg.
„ Apparaturen zur Messung derselben . . 343
„ von Emulsionskolloiden . . . . . 405 u. folg.
„ in nichtwässerigen Lösungsmitteln . . 242 u. folg.
„ von Suspensionskolloiden . . . . . 232, 339 u. folg.
„ in Wasser . . . . . 239 u. folg.
„ in Wasser, Einfluß d. Temperatur darauf 243
Kautschuk, Aufnahme von Äther durch denselben . 509
„ Ausdehnungskoeffizient desselben . . . 484
„ Industrie desselben 532
Kieselsäure, Alkosol derselben 415
„ Glyzerosol derselben 415
Kieselsäuregele, Dichte derselben 493
„ Flüssigkeitsaufn. u. -abgabe ders. . 487 u. folg.
Kieselsäuresole . . . . . 406 u. folg.
„ Beständigkeitsbedingungen . . . . 406 u. folg.
„ Beständigkeitsbedingungen, Einfluß der Elektrolyte darauf . . . . . 409 u. folg.
„ Beständigkeitsbedingungen, Einfluß der Temperatur darauf . . . . . 408 u. folg.
„ Herstellungsmethoden . . . . . 406 u. folg.
„ Oberflächenspannung 394
„ Zähigkeit 395
Koagulation, siehe Hitzefällung.
Koagulationstemperatur der Eiweißsole . . . . 426 u. folg.
Kolloide Lösungen . . . . . 308 u. folg.
Kolloidogene Lösungen . . . . . 461 u. folg.
„ „ Wechselwirkung mit Emulsionskolloiden . . . . . 466 u. folg.
„ „ Wechselwirkung mit Suspensionskolloiden . . . . 461 u. folg.
Kompressibilität von Gasen, Bezieh. z. ihr. Adsorption 96 u. folg.
„ von Lösungen, Beziehung. z. ihrer Oberflächenspannung . . . . . 42 u. folg., 72 u. folg.
„ relative, molekulare 72

Digitized by Google

Kritische Temperatur von Flüssigkeiten, Bezieh. z. Temperaturkoeff. ihr. Oberflächensp. 35 u. folg.
Kunstseide, Industrie derselben 532

L.

Legierungen, kapillarelektrisches Verhalten derselben 205 u. folg.
Lösefähigkeit v. Flüssigk., Bezieh. z. Oberflächensp. 43, 72
Löslichkeit, größere, kleiner Kristalle . . . . . 143 u. folg.
Lyophil 309
Lyophile Sole, siehe Emulsionskolloide.
Lyophob 309
Lyophobe Sole, siehe Suspensionskolloide.
Lyotrop . . . . . 54, 410 u. folg., 418 u. folg., 512 u. folg., 516, 536
Lysalbinsäure 436
„ als Schutzkolloid . . . . . 451 u. folg.

M.

Mastixemulsion . . . . . 366 u. folg., 471
Membrane . . . . . 516 u. folg.
Metallblätter, elektrolytische Bildung ders. a. Oberfl. 218 u. folg.
Metalle, Aufnahme von Gasen durch dieselben . . . 114 u. folg.
Metallsole . . . . . 311 u. folg., 588 u. folg.
Methylalkosole von Metalloxyden 442
Mikronen 319
Mischungspunkt, kritischer, Trübungen in s. Nähe 471 u. folg.
Molekulardispers 308
Molekülduchmesser 278
Molekülzahl, gehobene . . . . . 44 u. folg.
Molybdänsäuresol 415
Myelinformen . . . . . 473 u. folg.

N.

Nachwirkung, elastische 68
Nebel . . . . . 292 u. folg.
„ Bildungsbedingungen derselben . . . . . 293 u. folg.
„ Fallgeschwindigkeit derselben 301
„ Tropfengröße derselben 301
„ Tropfenzahl derselben 301
Nullpunkt, Billiterscher . . . . . 240, 244 u. folg.
„ Helmholtzscher . . . . . 191 u. folg., 220, 240, 249

O.

Oberflächen, Herstellung reiner . . . . . 80 u. folg.
Oberflächenaktiv und -inaktiv . . . . . 60 u. folg.
Oberflächenenergie . . . . . 3 u. folg.
„ molare . . . . . 36 u. folg., 70 u. folg.

Digitized by Google

Oberflächenfestigkeit . . . . . 76 u. folg.
Oberflächenkrümmung, Messung der Oberflächenspannung m. Hilfe derselben 20
Oberflächenspannung . . . . . 3 u. folg.
„ u. chem. Zusammensetzung . 44 u. folg.
„ u. Dampfdruck . . . . . 46 u. folg.
„ dynamische . . . . . 54 u. folg., 68 u. folg.
„ fest-gasförmig . . . . . 89 u. folg.
„ verflüssigter Gase 30
„ von Gaslösungen . . . . . 87 u. folg.
„ der Halogene 30
„ idealer Wert derselben . . 28 u. folg,
„ von Lösungen . . . . . 49 u. folg.
„ von Lösungen, dynamische . 68
„ von Lösungen, statische . . 57 u. folg.
„ von Lösungen, Abhängigkeit von der Temperatur . . . 69 u. folg.
„ von Metallen 31
„ Messung derselben . . . . 14 u. folg.
„ organischer Flüssigkeiten . 32
„ reiner Flüssigkeiten . . . 29 u. folg.
„ geschmolzener Salze . . . 31
„ Abhängigkeit v. d. Temperatur 32 u. folg., 69 u. folg.
„ unterkühlter Flüssigkeiten . 35
„ im Vakuum 85
„ Einfluß von Verunreinigungen 49, 280
Oberflächenwellen, Messung d. Oberflächenspannung mit Hilfe derselben . . . . . 16, 55, 250.
Oberflächenzähigkeit . . . . . 76 u. folg.
Ödometer 499
Ölhäute, dünnste . . . . . 270 u. folg.

P

Peptonlösungen 436
Phase, äußere 291
„ disperse 291
„ innere 291
Physiologische Vorgänge, Bedeutung der Kapillarchemie für dieselben . . 532 u. folg.
Photographische Platte, Eigenschaften derselben . 532
Protalbinsäure 436
„ als Schutzkolloid . . . . . 451 u. folg.

Q.

Quellung . . . . . 475, 494 u. folg., 512
„ Beziehung zum Elastizitätsmodul der Gele . 512
„ Kontraktion bei derselben . . . . . 497 u. folg.
„ Beziehung zur Sol-Gelumwandlung . . . 512 u. folg.

Digitized by Google

Quellung in wässeriger Lösung . . . . . 512 u. folg.
Quellungsdruck . . . . . 498 u. folg.
„ u. Elastizitätsmodul eines Gels . . 501 u. folg.
Quellungsgeschwindigkeit . . . . . 509 u. folg.
„ Abhängigkeit v. d. Temperatur 511
Quellungsmaximum 495
„ Abhängigkeit v. d. Temperatur 505
Quellungswärme . . . . . 504 u. folg.

R.

Randwinkel . . . . . 17 u. folg., 177
„ kapillarelektrisches Verhalten desselben 203 u. folg., 206 u. folg., 219 u. folg.
Rauch . . . . . 292, 305 u. folg.
Rauchteilchen, Zusammenballen derselben unter dem Einfluß elektrischer Entladungen . . 306
Reibungselektrizität . . . . . 262 u. folg.
Reihen, unregelmäßige . . . . . 429, 462 u. folg.
Relaxationszeit . . . . . 49, 477 u. folg.

S.

Schaum . . . . . 292, 302 u. folg.
„ Bildungsbedingungen desselben . . . . . 302 u. folg.
„ fester . . . . . 292, 306 u. folg.
Schimmelpilze, Verhalten gegen Goldsole 468
Schutzkolloide . . . . . 373, 450 u. folg.
„ Sole, die mit ihrer Hilfe hergestellt werden . . . . . 450 u. folg., 558 u. folg.
„ Sole, die mit ihrer Hilfe hergestellt werden, Beständigkeit derselben . . 452 u. folg.
„ Sole, die mit ihrer Hilfe hergestellt werden, Fällung durch Elektrolyte . 453
Schwellenwert . . . . . 349, 365 u. folg.
Seifenlösungen . . . . . 437 u. folg.
Seifenwasserlamellen, dünnste . . . . . 272 u. folg.
„ Flüssigkeiten zur Herstellung derselben 305
Semikolloide . . . . . 392, 436 u. folg.
Sericinsole 423
Silberspiegel . . . . . 527 u. folg.
Sole . . . . . 309 u. folg.
„ siehe Emulsionskolloide bezw. Suspensionskolloide.
Stärkegele, Dichte derselben 498
„ Quellungswärme derselben . . . . . 505 u. folg.
„ Quellungswärme ders., Beziehung z. Volumkontraktion 507
„ Quellungswärme ders., Abhängigkeit vom Wassergehalt 505

Digitized by Google

Stärkesole 415
Staubexplosionen 306
Staubteilchen als Nebelkerne . . . . . 294 u. folg.
Steighöhenmessung . . . . . 21 u. folg.
Steinsalz, gefärbtes . . . . . 526 u. folg.
Strahlen, schwingende . . . . . 14 u. folg., 55 u. folg., 206
„ ihre Vereinigung bei der Einwirkung elektrischer Kräfte . . . . . 260 u. folg.
Ströme durch fallende Teilchen . . . . . 223, 230, 244 u. folg.
Strömungsströme . . . . . 223, 230 u. folg.
Submikronen 319
Sulfidsole . . . . . 311 u. folg., 549 u. folg.
Suspendierender Einfluß der Elektrolyte . . . . . 344 u. folg., 359 u. folg., 367 u. folg.
Suspensionen . . . . . 307 u. folg.
„ von Bakterien . . . . . 468 u. folg.
„ grobe . . . . . 307, 310 u. folg., 365 u. folg.
„ grobe, Eigenschaften derselben . . . 310 u. folg.
„ grobe, Fällung durch Elektrolyte . . 365 u. folg.
Suspensionskolloide . . . . . 232, 309 u. folg., 544 u. folg.
„ Analyse derselben . . . . . 379 u. folg.
„ Beständigkeitsbedingungen . . 343 u. folg., 374 u. folg.
„ chemische Natur ihrer Teilchen 321 u. folg.
„ chemisches Verhalten . . . 377 u. folg.
„ Dampfdruckserniedrigung ders. 335
„ Dichte derselben 312
„ Diffusion derselben . . . . . 332 u. folg.
„ Einfluß d. Druckes auf dieselben 370
„ elektrische Eigenschaften ders. 337 u. folg.
„ Fällung durch Elektrolyte . . 345 u. folg.
„ Farbe derselben . . . . . 317 u. folg.
„ Formart ihrer Teilchen . . . 320 u. folg.
„ Gefrierpunktserniedrigung ders. 335
„ Grenzflächenspannung . . . 313
„ Größe ihrer Teilchen . . . . 318 u. folg.
„ Herstellung derselben . . . . 372 u. folg.
„ Herstellung derselben auf elektrischem Wege . . . . . 374 u. folg.
„ individuelles Verhalten . . . 388 u. folg.
„ katalytische Wirkung . . . 380 u. folg.
„ Kataphorese derselben . . . 232, 339 u. folg.
„ Kompressibilität 313
„ Leitfähigkeit . . . . . 337 u. folg.
„ Lösefähigkeit für Gase . . . 314
„ negative und positive . . . 339
„ Einfluß von Nichtelektrolyten . 363

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF
Digitized by Google

Suspensionskolloide, nichtwässerige . . . . . 553 u. folg.
„ nichtwässerige, Beständigkeitsbedingungen 370
„ Oberflächenspannung 313
„ optische Eigenschaften . . . 315 u. folg.
„ osmotischer Druck 335
„ Einfluß des Schüttelns . . . 370
„ Einfluß der Temperatur . . . 368 u. folg.
„ Umwandlung in Emulsionskolloide . . . . . 450 u. folg., 468
„ ihre Wechselwirkung mit Emulsionskolloiden . . . . . 449 u. folg.
„ ihre Wechselwirkung mit Suspensionskolloiden . . . . . 444 u. folg.
„ Zähigkeit 314

T.

Tanninlösungen 441
Taupunkt 180
Teilchengröße, Bestimmung derselben . . . . . 318 u. folg.
Temperatur, kritische, Beziehung z. Temperaturkoeffizienten d. Oberflächenspannung . . . . . 35 u. folg.
Temperaturkoeffizient der Grenzflächenspannung flüssig—flüssig 130
„ d. molekularen Oberflächenenergie . . . . . 36 u. folg., 70 u. folg.
„ der Oberflächenspannung . 33 u. folg.
„ der Oberflächenspannung v. Lösungen . . . . . 69 u. folg.
Titansäuresole 415
Toxine, ihre Wechselwirkung mit Antitoxinen . . . 534 u. folg.
Tropfelektrode . . . . . 192 u. folg.
Tropfen, große, flache, Messung d. Oberflächenspannung mit Hilfe derselben . . . . . 21 u. folg.
„ schwingende, Messung d. Oberflächenspannung mit Hilfe derselben 16, 55
„ ihre Vereinigung unt. d. Einfluß elektr. Kräfte 260 u. folg.
Tropfengewicht, Messung der Oberflächenspannung mit Hilfe desselben . . . . . 25 u. folg.
Trübungen in der Nähe des kritischen Mischungspunktes . . . . . 471 u. folg.
Tyndallphänomen . . . . . 297 u. folg., 315, 391 u. folg., 399
Typhusbakterien . . . . . 470, 533 u. folg.

U.

Übergangsschicht 267
„ Dicke derselben . . . . . 267 u. folg.

Digitized by Google

Überspannung, kapillarelektrische Erklärung ders. 206 u. folg., 220
Ultrafiltration . . . . . 336 u. folg.
Ultramikroskop . . . . . 315 u. folg.

V.

Verdampfungswärme, Beziehung zur Oberflächensp. 38
Verseifen von Gelatinesolen 421

W.

Wanderungsgeschwindigkeit, kataphoretische . . 228 u. folg., 238 u. folg.
„ kataphoret., Bezieh. zur Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen 233, 340
Wärme, spezifische, Abhängigkeit von der Oberflächengröße 41
Wärmedruck 12
Wasserfallelektrizität . . . . . 255 u. folg.
„ Einfluß organ. Farbstoffe auf dieselbe . . . . . 257 u. folg.
Wasserstoffperoxyd, Katalyse seines Zerfalls durch Platinmohr . . . . . 173, 380 u. folg.
„ Katalyse s. Zerf. d. Platinmohr, Temperaturkoeff. derselben . 387
„ Katalyse s. Zerf. d. Platinmohr, Einfluß d. Zähigkeit auf dies. 387
„ Katalyse s. Zerf. d. Platinsol . 381 u. folg.
„ Katalyse s. Zerf. d. Platinsol, Temperaturkoeff. derselben . 387
„ Katalyse s. Zerf. d. Platinsol, Einfluß d. Zähigkeit auf dies. 387
Wirkungssphäre, molekulare 7, 34, 267
Wolframsäuresole 415

Z.

Zelluloid, Industrie desselben 532
Zement, Industrie desselben 532
Zinnsäure als Schutzkolloid . . . . . 454 u. folg.
Zinnsäuresole. 415

Digitized by Google

Druck von Oskar Bonde in Altenburg.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE STAMPED BELOW

AN INITIAL FINE OF 25 CENTS

WILL BE ASSESSED FOR FAILURE TO RETURN THIS BOOK ON THE DATE DUE. THE PENALTY WILL INCREASE TO 50 CENTS ON THE FOURTH DAY AND TO $1.00 ON THE SEVENTH DAY OVERDUE.

OCT 16 1933

OCT 17 1933

OCT 9 1935

MAR 6 1936

JUL 16 1936

MAR 11 1938

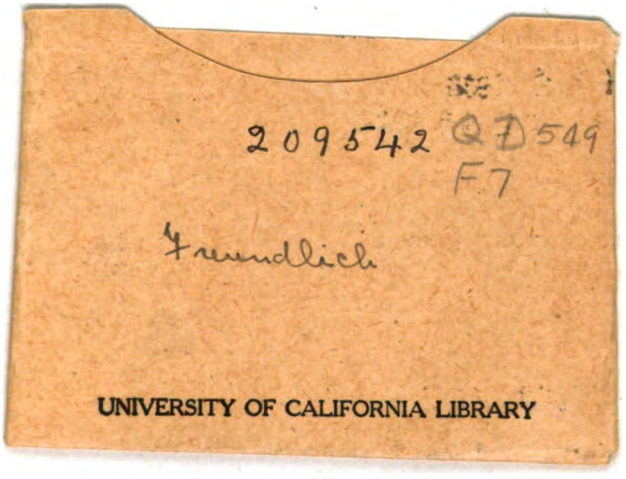
FEB 9 1940

APR 4 1947

LD 21–100m-7,'33

Digitized by Google

YD 04727


209542 QD549
F7
Freundlich
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google